

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012091753 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1998-508664/199844

XRAM Acc No: C98-153580

XRPX Acc No: N98-396674

Storage stable toner usable at high temperature and humidity - comprising toner of specified circularity and particle size distribution, wax and binder of specified molecular weight distribution

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: KARAKI Y; KASUYA T; MARUYAMA K; TAKANO M; YUSA H

Number of Countries: 027 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 869399	A2	19981007	EP 98302634	A	19980403	199844 B
US 5912101	A	19990615	US 9855317	A	19980406	199930
JP 11202557	A	19990730	JP 9891109	A	19980403	199941
EP 869399	B1	20010829	EP 98302634	A	19980403	200150
DE 69801458	E	20011004	DE 601458	A	19980403	200166
			EP 98302634	A	19980403	
JP 3291618	B2	20020610	JP 9891109	A	19980403	200241

Priority Applications (No Type Date): JP 97315698 A 19971117; JP 9786165 A 19970404; JP 97160793 A 19970618

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 869399	A2	E	17	G03G-009/087	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
US 5912101	A			G03G-009/097	
JP 11202557	A		33	G03G-009/09	
EP 869399	B1	E		G03G-009/087	
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
DE 69801458	E			G03G-009/087	Based on patent EP 869399
JP 3291618	B2		33	G03G-009/09	Previous Publ. patent JP 11202557

Abstract (Basic): EP 869399 A

A toner for forming an image comprises toner particles containing at least a colourant, a binder resin and a wax such that: (A) the toner has: (i) a circularity distribution in which the toner has an average circularity of 0.900-0.965, contains 20-60 number% of particles with a circularity < 0.95 and has a mode circularity of 0.90 or more; and (ii) a particle size distribution in which the toner has a circle-equivalent diameter (CED) of 2.0-10.0  $\mu$ m and has at least one peak of frequency by number at a CED of 0.6-3.0  $\mu$ m and at least one peak of frequency by number at a CED of 3.0-10.0  $\mu$ m; (B) the wax has an endothermic main peak (measured by DSC) of 60-120 deg. C; and (C) the binder resin contains THF soluble matter and 0.5.0 wt% of THF-insoluble matter, the insoluble matter having a molecular weight distribution (MWD) (measured by GPC) in which it has: (a) a content (M1) of 5% or less of a component of molecular weight (MW) < 50,000; (b) a content (M2) of 20-45% of a component of MW 50,000-5000,000, and (c) a content (M3) of 2-25% of a component of MW >500,000, such that the following condition is satisfied: M1 at least M2 > M3. Also claimed are: (1) an image forming method using the above toner (2) a heat-fixing method; (3) a developing device or process cartridge having a container containing the above toner; (4) a toner having the above circularity (i) and particle size (ii) distribution above; and (5) a resin as (C) above.

USE - For forming images with copying machines, printers and facsimile machines that use a toner.

ADVANTAGE - Images formed are faithful to the original and have no smearing at the trailing edge of the image. The images have a long life, they are highly durable and they are formed stably without lowering of image density or quality deterioration due to fog, etc. An external additive adheres uniformly to the surface of the toner, which does not lose its flowability in a high temperature/high humidity environment and has superior storability. The toner has high transferability, both initially and during long imaging run, and there is little variation in transferability.

1,10,13/53

Title Terms: STORAGE; STABILISED; TONER; HIGH; TEMPERATURE; HUMIDITY;  
COMPRISE; TONER; SPECIFIED; CIRCULAR; PARTICLE; SIZE; DISTRIBUTE; WAX;  
BIND; SPECIFIED; MOLECULAR; WEIGHT; DISTRIBUTE  
Derwent Class: A89; G08; P84; S06  
International Patent Class (Main): G03G-009/087; G03G-009/09; G03G-009/097  
International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/083;  
G03G-013/22; G03G-015/08; G03G-015/20  
File Segment: CPI; EPI; EngPI  
Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05; G06-G08B; G06-G08C  
Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C  
Polymer Indexing (PS):  
<01>  
\*001\* 018; G0351-R G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53  
D58 D63 D87 F41 F89; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31  
D51 D53 D58 D76 D88; D59 D60 D63 D88 F89 F41 F36 F35 E01 E00 D11  
D10 G0760-R G0022 D01 D51 D53; H0033 H0011; P1741 ; P0088  
\*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; B9999 B5107-R B4977 B4740;  
B9999 B5196 B5185 B4740; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B3532 B3372  
; K9461

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-202557

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 G	9/09	G 0 3 G	9/08 3 6 1
	9/08		15/08
	9/083		5 0 7 L
	9/087		1 0 1
	15/08		1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数67 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-91109	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成10年(1998) 4月3日	(72) 発明者	唐木 由紀 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-88165	(72) 発明者	粕谷 貴重 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平9(1997) 4月4日	(72) 発明者	遊佐 寛 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 渡辺 敬介 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平9-160793		最終頁に続く
(32) 優先日	平9(1997) 6月18日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-315698		
(32) 優先日	平9(1997) 11月17日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 画像形成用トナー、画像形成方法及び加熱定着方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 原稿、信号、潜像に忠実な実質的には尾引きのない、保存性に優れた画像形成用トナーを提供する。

【解決手段】 着色剤、結着樹脂及びワックスを含有する画像形成用トナーにおいて、トナーは、(i) 平均円形度0.900以上0.965未満を有し、モード円形度0.90以上を有する円形度分布、及び(ii) 円相当平均径2.0乃至10.0 $\mu$ mを有し、円相当径0.6乃至3.0 $\mu$ mの領域及び3.0 $\mu$ mよりも大きく10.0 $\mu$ m以下の領域にそれぞれ個数頻度のピークを有する粒度分布を有し、ワックスは、吸熱メインピーク60乃至120℃を有し、結着樹脂のTHF可溶分は、分子量50,000未満の成分の含有量(M1)5%以下、分子量50,000乃至500,000(M2)20乃至45%、及び分子量500,000超(M3)20乃至25%を有し、且つM1 $\geq$ M2>M3を満足することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤、結着樹脂及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子を有する画像形成用トナーにおいて、

該トナーは、(i) 平均円形度0.900以上0.965未満を有し、円形度0.95未満の粒子を20乃至60個数%含有し、モード円形度0.90以上を有する円形度分布、及び(ii) 円相当平均径2.0乃至10.0 $\mu$ mを有し、円相当径0.6乃至3.0 $\mu$ mの領域及び円相当径3.0 $\mu$ mよりも大きく10.0 $\mu$ m以下の領域にそれぞれ個数頻度のピークを少なくとも1つ有する粒度分布を有しており、

該ワックスは、DSC測定による吸熱メインピーク60乃至120℃を有しており、

該トナーの結着樹脂は、THF可溶分及び0乃至5.0重量%のTHF不溶分を含有し、該THF可溶分のGPC測定による分子量分布において、該THF可溶分は、分子量50,000未満の成分の含有量(M1)5%以下、分子量50,000乃至500,000の成分の含有量(M2)20乃至45%、及び分子量500,000を超える成分の含有量(M3)2乃至25%を有し、且つ下記条件(1)：

$$M1 \geq M2 > M3 \quad (1)$$

を満足する分子量分布を有していることを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項2】 該トナーは、平均円形度0.930以上0.960未満を有し、円形度0.95未満の粒子を20乃至50個数%含有し、モード円形度0.93以上を有する円形度分布を有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項1に記載の画像形成用トナー。

【請求項3】 該トナーは、円相当径0.95 $\mu$ m以上3.00 $\mu$ m未満の粒子を2乃至50個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成用トナー。

【請求項4】 該トナーは、円相当径0.95 $\mu$ m以上3.00 $\mu$ m未満の粒子を5乃至40個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成用トナー。

【請求項5】 該トナーは、円相当径0.60 $\mu$ m以上1.00 $\mu$ m未満の粒子を0乃至5.0個数%未満含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項6】 該トナーは、円形度が0.90以上の粒子を90個数%以上含有し、且つ円形度が0.98以上の粒子を0乃至30.0個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項7】 該ワックスは、GPC測定による分子量

分布において、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)1.0~2.0を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項8】 該トナーは、該トナー粒子及び外添剤粒子を有していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項9】 該外添剤粒子は、無機微粉体を有していることを特徴とする請求項8に記載の画像形成用トナー。

【請求項10】 該トナーは、少なくとも該トナー粒子及び無機微粉体を有しており、

該トナー粒子は、円相当径0.60 $\mu$ m以上1.00 $\mu$ m未満の粒子を0乃至5.0個数%含有しており、円相当径平均径4.0乃至10.0 $\mu$ mを有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項9に記載の画像形成用トナー。

【請求項11】 該トナー粒子は、該着色剤、該結着樹脂及び該ワックスを少なくとも含むトナー材料を混練工程、粉碎工程及び分級工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項12】 該トナー粒子は、製造工程において円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理が施されていることを特徴とする請求項11に記載の画像形成用トナー。

【請求項13】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、分級工程において、圧縮気体を用いて分級するトナー粒子を強制的に分散させて、風力分級を行うことであることを特徴とする請求項12に記載の画像形成用トナー。

【請求項14】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、トナー粒子の分級工程を複数回繰返して行うことであることを特徴とする請求項12に記載の画像形成用トナー。

【請求項15】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、トナー粒子に機械的衝撃力を付与して、分級工程において、円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を円相当径1.00 $\mu$ m以上の粒子表面に付着させることであることを特徴とする請求項12に記載の画像形成用トナー。

【請求項16】 該トナー粒子は、円相当径3.00 $\mu$ m以上の粒子の円形度分布において、円形度0.900以上の粒子を90個数%以上含有し、且つ円形度0.980以上の粒子を0乃至30個数%含有している円形度分布を有していることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項17】 該トナーは、該着色剤として磁性体を含有する磁性トナー粒子を有することを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項18】 該磁性トナー粒子は、該磁性体を該結着樹脂100重量部に対して30～200重量部含有していることを特徴とする請求項17に記載の画像形成用トナー。

【請求項19】 静電潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程；静電潜像保持体に保持されている該静電潜像を、トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程；該トナー画像を、中間転写体を介して又は介さずに記録材に転写する転写工程；及び該記録材に転写されたトナー画像を該記録材に定着する定着工程；を有する画像形成方法において、

該トナーは、着色剤、結着樹脂及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子を有しており、

該トナーは、(i)平均円形度0.900以上0.965未満を有し、円形度0.95未満の粒子を20乃至60個数%含有し、モード円形度0.90以上を有する円形度分布、及び(ii)円相当平均径2.0乃至10.0 $\mu$ mを有し、円相当径0.6乃至3.0 $\mu$ mの領域及び円相当径3.0 $\mu$ mよりも大きく10.0 $\mu$ m以下の領域にそれぞれ個数頻度のピークを少なくとも1つ有する粒度分布を有しており、

該ワックスは、DSC測定による吸熱メインピーク60乃至120℃を有しており、

該トナーの結着樹脂は、THF可溶分及び0乃至5.0重量%のTHF不溶分を含有し、該THF可溶分のGPC測定による分子量分布において、該THF可溶分は、分子量50,000未満の成分の含有量(M1)5%以下、分子量50,000乃至500,000の成分の含有量(M2)20乃至45%、及び分子量500,000を超える成分の含有量(M3)2乃至25%を有し、

且つ下記条件(1)：

$$M1 \geq M2 > M3 \quad (1)$$

を満足する分子量分布を有していることを特徴とする画像形成方法。

【請求項20】 該トナーは、平均円形度0.930以上0.960未満を有し、円形度0.95未満の粒子を20乃至50個数%含有し、モード円形度0.93以上を有する円形度分布を有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項19に記載の画像形成方法。

【請求項21】 該トナーは、円相当径0.95 $\mu$ m以上3.00 $\mu$ m未満の粒子を2乃至50個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項19又は20に記載の画像形成方法。

【請求項22】 該トナーは、円相当径0.95 $\mu$ m以上3.00 $\mu$ m未満の粒子を5乃至40個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項19又は20に記載の画像形成方法。

【請求項23】 該トナーは、円相当径0.60 $\mu$ m以上1.00 $\mu$ m未満の粒子を0乃至5.0個数%未満含

有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項19乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 該トナーは、円形度が0.90以上の粒子を90個数%以上含有し、且つ円形度が0.98以上の粒子を0乃至30.0個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項19乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 該ワックスは、GPC測定による分子量分布において、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)1.0～2.0を有することを特徴とする請求項19乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 該トナーは、該トナー粒子及び外添剤粒子を有していることを特徴とする請求項19乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 該外添剤粒子は、無機微粉体を有していることを特徴とする請求項26に記載の画像形成方法。

【請求項28】 該トナーは、少なくとも該トナー粒子及び無機微粉体を有しており、

該トナー粒子は、円相当径0.60 $\mu$ m以上1.00 $\mu$ m未満の粒子を0乃至5.0個数%含有しており、円相当径平均径4.0乃至10.0 $\mu$ mを有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項27に記載の画像形成方法。

【請求項29】 該トナー粒子は、該着色剤、該結着樹脂及び該ワックスを少なくとも含むトナー材料を混練工程、粉碎工程及び分級工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項19乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 該トナー粒子は、製造工程において円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理が施されていることを特徴とする請求項29に記載の画像形成方法。

【請求項31】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、分級工程において、圧縮気体を用いて分級するトナー粒子を強制的に分散させて、風力分級を行うことであることを特徴とする請求項30に記載の画像形成方法。

【請求項32】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、トナー粒子の分級工程を複数回繰返して行うことであることを特徴とする請求項30に記載の画像形成方法。

【請求項33】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、トナー粒子に機械的衝撃力を付与して、分級工程において、円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を円相当径1.00 $\mu$ m以上の粒子表面に付着させることであることを特徴とする請求項30に記載の画像形成方法。

【請求項34】 該トナー粒子は、円相当径 $3.00\mu\text{m}$ 以上の粒子の円形度分布において、円形度 $0.900$ 以上の粒子を $90$ 個数%以上含有し、且つ円形度 $0.980$ 以上の粒子を $0$ 乃至 $30$ 個数%含有している円形度分布を有していることを特徴とする請求項19乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該トナーは、該着色剤として磁性体を含有する磁性トナー粒子を有することを特徴とする請求項19乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 該磁性トナー粒子は、該磁性体を該結着樹脂 $100$ 重量部に対して $30\sim 200$ 重量部含有していることを特徴とする請求項35に記載の画像形成方法。

【請求項37】 該現像工程における現像部において、該静電潜像保持体と該トナーを担持するためのトナー担持体との間隔よりも、該トナー担持体上に担持されているトナー層の層厚が薄く、該トナー担持体に担持されているトナー層は、非接触状態で該静電潜像保持体に形成されている静電潜像を現像することを特徴とする請求項19乃至36のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該現像工程において、該トナー担持体にバイアス電圧を印加して、該静電潜像保持体に形成されている静電潜像を現像することを特徴とする請求項37に記載の画像形成方法。

【請求項39】 該静電潜像保持体は、電子写真用感光体であることを特徴とする請求項19乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 該定着工程において、加熱手段を有する定着ローラ及び該定着ローラと圧接する加圧ローラを有する定着装置を用いて、該トナー画像を有する該記録材を該定着ローラと該加圧ローラとの圧接部を通過させることにより、該トナー画像を該記録材に加熱定着することを特徴とする請求項19乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 該加圧ローラは、加熱手段を有していないことを特徴とする請求項40に記載の画像形成方法。

【請求項42】 該加圧ローラは、加熱手段を有していることを特徴とする請求項40に記載の画像形成方法。

【請求項43】 該定着工程において、該記録材のトナー画像に当接するための定着フィルム、該定着フィルムを加熱するための加熱手段、該記録材上のトナー画像側の面を該定着フィルムに圧接させるための加圧部材を有する定着装置を用いて、該トナー画像を加熱された定着フィルムによって加熱し、該加圧部材によって該記録材のトナー画像側の面を該定着フィルムに圧接させることにより、該トナー画像を該記録材に加熱定着することを特徴とする請求項19乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項44】 該転写工程において、該静電潜像保持

体上の該トナー画像は、中間転写体を介さず該記録材に直接転写されることを特徴とする請求項19乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項45】 該転写工程において、該静電潜像保持体上の該トナー画像は、中間転写体に転写された後、該中間転写体から該記録材に転写されることを特徴とする請求項19乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項46】 記録材上にトナーによりトナー画像を形成する画像形成工程；及び該記録材に形成されたトナー画像を該記録材に加熱定着する定着工程；を有する加熱定着方法において、

該トナーは、着色剤、結着樹脂及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子を有しており、

該トナーは、(i)平均円形度 $0.900$ 以上 $0.965$ 未満を有し、円形度 $0.95$ 未満の粒子を $20$ 乃至 $60$ 個数%含有し、モード円形度 $0.90$ 以上を有する円形度分布、及び(ii)円相当平均径 $2.0$ 乃至 $10.0\mu\text{m}$ を有し、円相当径 $0.6$ 乃至 $3.0\mu\text{m}$ の領域及び円相当径 $3.0\mu\text{m}$ よりも大きく $10.0\mu\text{m}$ 以下の領域にそれぞれ個数頻度のピークを少なくとも1つ有する粒度分布を有しており、

該ワックスは、DSC測定による吸熱メインピーク $60$ 乃至 $120^\circ\text{C}$ を有しており、

該トナーの結着樹脂は、THF可溶分及び $0$ 乃至 $5.0$ 重量%のTHF不溶分を含有し、該THF可溶分のGPC測定による分子量分布において、該THF可溶分は、分子量 $50,000$ 未満の成分の含有量(M1)5%以下、分子量 $50,000$ 乃至 $500,000$ の成分の含有量(M2)20乃至45%、及び分子量 $500,000$ を超える成分の含有量(M3)2乃至25%を有し、且つ下記条件(1)：

$$M1 \geq M2 > M3 \quad (1)$$

を満足する分子量分布を有していることを特徴とする加熱定着方法。

【請求項47】 該トナーは、平均円形度 $0.930$ 以上 $0.960$ 未満を有し、円形度 $0.95$ 未満の粒子を $20$ 乃至 $50$ 個数%含有し、モード円形度 $0.93$ 以上を有する円形度分布を有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項46に記載の加熱定着方法。

【請求項48】 該トナーは、円相当径 $0.95\mu\text{m}$ 以上 $3.00\mu\text{m}$ 未満の粒子を $2$ 乃至 $50$ 個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項46又は47に記載の加熱定着方法。

【請求項49】 該トナーは、円相当径 $0.95\mu\text{m}$ 以上 $3.00\mu\text{m}$ 未満の粒子を $5$ 乃至 $40$ 個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項46又は48に記載の加熱定着方法。

【請求項50】 該トナーは、円相当径 $0.60\mu\text{m}$ 以上 $1.00\mu\text{m}$ 未満の粒子を $0$ 乃至 $5.0$ 個数%未満含

有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項46乃至49のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項51】 該トナーは、円形度が0.90以上の粒子を90個数%以上含有し、且つ円形度が0.98以上の粒子を0乃至30.0個数%含有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項46乃至50のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項52】 該ワックスは、GPC測定による分子量分布において、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)1.0~2.0を有することを特徴とする請求項46乃至51のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項53】 該トナーは、該トナー粒子及び外添剤粒子を有していることを特徴とする請求項46乃至52のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項54】 該外添剤粒子は、無機微粉体を有していることを特徴とする請求項53に記載の加熱定着方法。

【請求項55】 該トナーは、少なくとも該トナー粒子及び無機微粉体を有しており、該トナー粒子は、円相当径0.60 $\mu$ m以上1.00 $\mu$ m未満の粒子を0乃至5.0個数%含有しており、円相当径平均径4.0乃至10.0 $\mu$ mを有している円相当径による粒度分布を有していることを特徴とする請求項54に記載の加熱定着方法。

【請求項56】 該トナー粒子は、該着色剤、該結着樹脂及び該ワックスを少なくとも含むトナー材料を混練工程、粉碎工程及び分級工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項46乃至55のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項57】 該トナー粒子は、製造工程において円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理が施されていることを特徴とする請求項56に記載の加熱定着方法。

【請求項58】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、分級工程において、圧縮気体を用いて分級するトナー粒子を強制的に分散させて、風力分級を行うことであることを特徴とする請求項57に記載の加熱定着方法。

【請求項59】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、トナー粒子の分級工程を複数回繰返して行うことであることを特徴とする請求項57に記載の加熱定着方法。

【請求項60】 円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を減少させる処理は、トナー粒子に機械的衝撃力を付与して、分級工程において、円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子を円相当径1.00 $\mu$ m以上の粒子表面に付着させることであることを特徴とする請求項57に記載の加熱定着方法。

【請求項61】 該トナー粒子は、円相当径3.00 $\mu$ m以上の粒子の円形度分布において、円形度0.900以上の粒子を90個数%以上含有し、且つ円形度0.980以上の粒子を0乃至30個数%含有している円形度分布を有していることを特徴とする請求項46乃至60のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項62】 該トナーは、該着色剤として磁性体を含む磁性トナー粒子を有することを特徴とする請求項46乃至61のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項63】 該磁性トナー粒子は、該磁性体を該結着樹脂100重量部に対して30~200重量部含有していることを特徴とする請求項62に記載の加熱定着方法。

【請求項64】 該定着工程において、加熱手段を有する定着ローラ及び該定着ローラと圧接する加圧ローラを有する定着装置を用いて、該トナー画像を有する該記録材を該定着ローラと該加圧ローラとの圧接部を通過させることにより、該トナー画像を該記録材に加熱定着することを特徴とする請求項46乃至63のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項65】 該加圧ローラは、加熱手段を有していないことを特徴とする請求項64に記載の加熱定着方法。

【請求項66】 該加圧ローラは、加熱手段を有していることを特徴とする請求項64に記載の加熱定着方法。

【請求項67】 該定着工程において、該記録材のトナー画像に当接するための定着フィルム、該定着フィルムを加熱するための加熱手段、該記録材上のトナー画像側の面を該定着フィルムに圧接させるための加圧部材を有する定着装置を用いて、該トナー画像を加熱された定着フィルムによって加熱し、該加圧部材によって該記録材のトナー画像側の面を該定着フィルムに圧接させることにより、該トナー画像を該記録材に加熱定着することを特徴とする請求項46乃至63のいずれかに記載の加熱定着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法などを利用した記録方法に用いられる画像形成用トナー、該トナーを用いる画像形成方法及び加熱定着方法に関するものである。詳しくは、本発明は、予め静電潜像保持体上にトナー画像を形成後、記録材上に転写し、転写されたトナー画像を記録材に定着して画像形成する複写機、プリンター及びファックスの如き画像形成装置に用いられる画像形成用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該

潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱、圧力などにより転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】電気的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法が知られている。さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い、感光体とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる方法も知られている。

【0004】近年、プリンター装置はLED、LBPプリンターが主流になっており、技術の方向としてより高解像度、即ち従来240、300dpiであったものが400、600、800dpiとなって来ている。従って、現像方式もこれに伴って、より高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。このため、トナーの小粒径化が進んでおり、

特開平1-112253号公報及び同2-284158号公報では特定の粒度分布の粒径の小さなトナーが提案されている。

【0005】このように、最近の傾向として高解像度の方向に進んでいるが、トナーの円形度が制御されていないために、現像されたトナー粒子の密度が粗になりやすく、現像画像後半の非画像部に尾引き現象が生じやすいという問題がある。さらに、トナー表面に外添剤が一律に付きにくく、高温高湿下でのトナーの保存性の問題があった。

【0006】トナーの製造方法は一般的に、熱可塑性樹脂の如き結着樹脂中に、染料又は顔料の着色剤を溶解混練し、均一に分散させた後、ジェット気流を用いたジェット気流式粉碎、特に衝突式気流粉碎機の如き微粉碎装置により微粉碎し、得られた微粉碎物を更に分級機により分級して所望の粒径に製造する方法が、大量生産性、コストの観点から現在の主流となっている。

【0007】これらの粉碎機を用いて、例えば平均粒径6 $\mu$ mのトナーを得ようとした場合、粉碎されるトナーの粒度分布は、多くの微細粒子を含む0.6 $\mu$ m~10 $\mu$ m程度の分布となり、分級工程により微細粒子を除去してトナー製品に用いるが、粒径1 $\mu$ m以下の超微粒子は、粒子に対する付着力が強く、大きな粒子に付着した状態で挙動するために、通常分級工程で完全に取り除くことは困難である。

【0008】従来トナーの微粉除去あるいは発生を押さえることに関しては多くの提案がなされているが、従来、1.0 $\mu$ m以下の粒径の分布をノイズに影響されずに、正確に測定することが困難であったため、粒径1 $\mu$ m以下のトナーの超微粒子については明確に記載されて

いなかった。例えば特開昭58-42057号公報や特開平6-317931号公報では、対象としている微粉の範囲は5 $\mu$ m以下であり、粒径1 $\mu$ m以下のトナーの超微粒子については明確に記載されていない。

【0009】粒径1 $\mu$ m以下の超微粒子が多く存在すると、トナーの帯電量が初期の状態とロングランした後の状態での差が大きく、それに伴いトナーの転写性が変動するという現象が生じる。

【0010】このような現象があると、フルカラー画像の生成においては4色のトナー像が均一に転写されにくく、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じやすく、高画質のフルカラー画像を安定して出力することは容易ではない。

【0011】さらに粒径1 $\mu$ m以下の超微粒子は、トナー担持体表面あるいは潜像担持体表面に堆積しやすく、さらには低軟化点の樹脂を用いた場合などは、堆積した超微粉が成膜しやすいため、画像欠陥の原因となる。

【0012】さらに近年、プリントスピードの高速化、低エネルギー定着化のために、トナーのバインダー樹脂は低温で軟化する樹脂が主流になってきており、このような樹脂は一般に粉碎性が高く、粒径1 $\mu$ m以下の超微粒子が発生しやすい傾向がある。さらに低温で軟化する性質のため、トナー担持体表面あるいは潜像担持体表面への堆積、成膜のような現象が一層発生しやすい状況にある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決した画像形成用トナーを提供することにある。

30 【0014】本発明の目的は、原稿に忠実、信号に忠実、潜像に忠実な実質的には尾引きのない画像形成用トナーを提供することにある。

【0015】本発明の目的は、トナー表面に外添剤が一律に付着し、高温高湿の環境下でもトナーの流動性を損なわず、保存性に優れた画像形成用トナーを提供することにある。

【0016】本発明の目的は、初期からロングラン後（耐久後）まで転写性が高く、転写性の変動が少ない画像形成用トナーを提供することにある。

40 【0017】本発明の目的は、トナー担持体表面あるいは潜像担持体表面の汚れを抑制し、転写性が高く、画像濃度の低下やカブリ等の画像品質を低下させることなく長寿命、高耐久性で高精細な画像を安定的に得られる画像形成用トナーを提供することにある。

【0018】本発明の目的は、上記改良された画像形成用トナーを用いる画像形成方法及び加熱定着方法を提供することにある。

【0019】

50 【課題を解決するための手段】本発明は、着色剤、結着樹脂及びワックスを少なくとも含有するトナー粒子を有

する画像形成用トナーにおいて、該トナーは、(i) 平均円形度0.900以上0.965未満を有し、円形度0.95未満の粒子を20乃至60個数%含有し、モード円形度0.90以上を有する円形度分布、及び(i) 円相当平均径2.0乃至10.0 $\mu\text{m}$ を有し、円相当径0.6乃至3.0 $\mu\text{m}$ の領域及び円相当径3.0 $\mu\text{m}$ よりも大きく10.0 $\mu\text{m}$ 以下の領域にそれぞれ個数頻度のピークを少なくとも1つ有する粒度分布を有しており、該ワックスは、DSC測定による吸熱メインピーク60乃至120℃を有しており、該トナーの結着樹脂は、THF可溶分及び0乃至5.0重量%のTHF不溶分を含有し、該THF可溶分のGPC測定による分子量分布において、該THF可溶分は、分子量50,000未満の成分の含有量(M1)5%以下、分子量50,000乃至500,000の成分の含有量(M2)20乃至45%、及び分子量500,000を超える成分の含有量(M3)2乃至25%を有し、且つ下記条件

(1):

$$M1 \geq M2 > M3 \quad (1)$$

を満足する分子量分布を有していることを特徴とする画像形成用トナーに関する。

【0020】また、本発明は、静電潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程；静電潜像保持体に保持されている該静電潜像を、トナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程；該トナー画像を、中間転写体を介して又は介さずに記録材に転写する転写工程；及び該記録材に転写されたトナー画像を該記録材に定着する定着工程；を有する画像形成方法において、該トナーとして、上記の画像形成用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0021】さらに、本発明は、記録材上にトナーによりトナー画像を形成する画像形成工程；及び該記録材に形成されたトナー画像を該記録材に加熱定着する定着工程；を有する加熱定着方法において、該トナーとして、上記の画像形成用トナーを用いることを特徴とする加熱定着方法に関する。

【0022】本発明者らは、トナー粒子の円形度分布及び円相当径による粒度分布（特に、1.0 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の占める割合）が、電子写真特性に非常に大きく関わることを見出し、本発明に至ったものである。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明における「円形度」とは、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置 FPIA-1000を用いて測定を行い、下式より得られた値を円形度と定義する。

$$【0024】円形度 a = L_0 / L$$

( $L_0$ : 粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長、 $L$ : 粒子の投影像の周囲長)

【0025】本発明における円形度はトナー粒子の凹凸

の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合、円形度が1.00を示し、表面形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

【0026】本発明においては、フロー式粒子像分析装置を用いて測定されるトナーの円形度分布において、トナーは、平均円形度が0.900乃至0.965、好ましくは0.930乃至0.960であり、円形度0.95未満の粒子の含有量が20乃至60個数%、より好ましくは20乃至50個数%であり、モード円形度が0.90以上、好ましくは0.93以上にあることで、弊害なく上記問題を解決できる。

【0027】更に、定着スピードが120mm/sec以上と速い場合でも、本発明のトナーにおいては、未定着のトナー画像におけるトナーの密度が密であることから、定着時における紙からの水分の蒸発によるトナーの尾引き現象を生じにくく、且つ、定着時の熱伝導がよく、定着尾引きを生じにくくすることができる。

【0028】トナーの平均円形度が0.900未満であると、現像されたトナー粒子の密度が粗になりやすく、未定着のトナー画像定着時にトナー画像の記録材搬送方向下流側の非画像部に尾引き現象が生じやすく、トナーの平均円形度が0.965を超えると、クリーニング不良が発生しやすくなる。トナーの円形度0.95未満の粒子の含有量が20個数%未満の場合、クリーニング不良が発生しやすくなり、トナーの円形度0.95未満の粒子の含有量が60個数%を超える場合は、現像されたトナー粒子の密度が粗になりやすく、未定着のトナー画像定着時にトナー画像の記録材搬送方向下流側の非画像部に尾引き現象が生じやすくなる。

【0029】モード円形度が0.90未満である場合、同様に現像されたトナー粒子の密度が粗になりやすく、未定着のトナー画像定着時にトナー画像の記録材搬送方向下流側の非画像部に尾引き現象が生じやすくなる。

【0030】本発明において、トナーは、粒度分布において、円相当平均径が2.0乃至10.0 $\mu\text{m}$ であり、トナーの円相当径が0.6乃至3.0 $\mu\text{m}$ の領域及び3.0 $\mu\text{m}$ よりも大きく10.0 $\mu\text{m}$ 以下の領域にそれぞれ個数頻度(%)のピークを少なくとも一つ持つことで、高温高湿下でのトナーの保存性が良好である。その理由としては、相異なる円相当平均径にピークを持つことで、外添剤が密にトナーに付着しやすく、その結果、高温高湿下でのトナーの保存性が良好となる。

【0031】円相当平均径が2.0 $\mu\text{m}$ 未満の場合は、クリーニング不良が発生し、円相当平均径が10.0 $\mu\text{m}$ を超える場合は、現像されたトナー粒子の密度が粗になりやすく、未定着のトナー画像定着時にトナー画像の記録材搬送方向下流側の非画像部に尾引き現象が生じやすくなる。

【0032】本発明のトナーは、示差熱分析における吸熱ピークが60~120℃に一つ以上あるワックスを有

することが必要である。

【0033】ワックスの示差熱分析における吸熱ピークが60～120℃にある場合、本発明に使用の結着樹脂との相溶性が良好で、高温高湿下での現像性について良好である。

【0034】示差熱分析における吸熱ピークが60～120℃に少なくとも一つあれば効果はあり、さらに吸熱ピークが120℃を超えるところにあっても構わない。

【0035】このようなワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィッシュアトロブシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体；カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体；高級脂肪族アルコールの如きアルコール；ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸あるいはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、動物ワックスが挙げられる。誘導体は酸化物やビニルモノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物も含む。

【0036】本発明にかかわるワックスの分子量測定は、以下の測定条件で測定される。

装置：GPC-150C（ウォーターズ社）

カラム：GMH-HT30cm、2連（東ソー社製）

温度：135℃

溶媒：o-ジクロロベンゼン（0.1wt%アイオノール添加）

流速：1.0ml/min

試料：0.15wt%の試料を0.4ml注入

【0037】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。更に、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式を用いてポリエチレン換算することで算出される。

【0038】さらに、本発明のトナーは、含有するワックスの重量平均分子量（Mw）と個数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が1.0～2.0である場合、トナーがシャープに溶けるため低温度でも定着性が良好で、尾引き抑制に一層の効果をもたらすものである。

【0039】さらに、本発明に関わるトナーに用いられる結着樹脂としては、THF不溶分の含有量が0乃至5重量%であり、THF可溶分のGPC分子量分布において、図10に示す通り、THF可溶分は、分子量5万未満の成分の含有量（M1）が40～70%であり、分子量5万乃至50万の成分の含有量（M2）が20～45\*

\*%であり、分子量50万を超える成分の含有量（M3）が2～25%であり、且つM1≥M2>M3を満足することが必要である。

【0040】THF不溶分の含有量が0乃至5重量%であり、かつ分子量5万未満の成分の含有量（M1）が40～70%であることで、低温定着性が良好であり、その結果尾引き抑制も良好化する。分子量5万乃至50万の成分の含有量（M2）が20～45%であり、分子量50万を超える成分の含有量（M3）が2～25%であることで、定着性を損なわずに高温高湿下でのトナーの保存性が良好である。

【0041】THF不溶分の含有量が5重量%を超え、分子量50万を超える成分の含有量M3が25%を超える場合は、低温定着性が悪化する。分子量5万未満の成分の含有量M1が70%を超え、M1≥M2>M3を満たさない場合は、高温高湿下でのトナーの保存性および高温オフセットに問題がある。

【0042】結着樹脂のTHF可溶分の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いTHF（テトラヒドロフラン）溶剤で20時間抽出を行ったサンプルを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する。分子量50000未満の成分の含有量（M1）、分子量50000乃至500000の成分の含有量（M2）及び分子量500000を超える成分の含有量（M3）は、GPCクロマトグラム面積比をもって重量%とする。尚、分子量50000未満の成分の含有量（M1）の分子量領域の下限は、分子量測定時のノイズを考慮し、分子量800とする。

【0043】結着樹脂のTHF不溶分とは、THF溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の重量割合を示す。結着樹脂のTHF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0044】結着樹脂約1gを秤量し（W<sub>1</sub>g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100～200mlを用いて6時間抽出し、THF溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（W<sub>2</sub>g）。結着樹脂のTHF不溶分は下記式から算出される。

【0045】

【数1】

$$\text{結着樹脂の THF 不溶分 (重量\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

【0046】原料段階での結着樹脂のTHF不溶分の含※50※有量及び分子量分布は、トナー粒子を生成するための溶

融混練工程を経由すると変化する場合がありますので、その場合には、トナー粒子を構成する結着樹脂のTHF可溶分の分子量分布とTHF不溶分の含有量を測定する必要があります。

【0047】トナー粒子を構成する結着樹脂のTHF可溶分は、トナーをトルエンのソックスレー抽出器にかけ、トルエン可溶成分を抽出し、抽出液を固化後にTHFを使用して分離することが可能である。

【0048】トナー粒子を構成する結着樹脂のTHF不溶分の含有量は、トナー約1gを秤量し(W<sub>3</sub>g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No. 86R)に入れてソッ\*

$$\text{THF 不溶分 (重量\%)} = \frac{W_3 - (W_5 + W_4)}{W_3 - W_5} \times 100$$

【0050】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリエチレン、ポリ- $\alpha$ -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然樹脂変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0051】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、ビニル系単量体が単独、又は複数を組合わせて用いることができる。ビニル系単量体としては例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸、及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン類；例えば※50

\*クスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100~200mlを用いて6時間抽出し、THF溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量の重量(W<sub>4</sub>g)を秤量する。トナー中の着色剤(磁性体)及びワックスの如き結着樹脂成分以外の成分の重量を予め測定しておき、W<sub>5</sub>gとする。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0049】

【数2】

$$\text{THF 不溶分 (重量\%)} = \frac{W_3 - (W_5 + W_4)}{W_3 - W_5} \times 100$$

※ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類が挙げられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、単独、又は複数を組合わせて用いることができる。このような化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が挙げられる。

【0052】本発明においては、示差熱分析における吸熱ピークが60~120℃の領域に一つ以上あるワックス及びTHF不溶分の含有量が0乃至5重量%であり、THF可溶分のGPC分子量分布において、分子量5万未満の成分の含有量(M<sub>1</sub>)が40~70%であり、分子量5万乃至50万の成分の含有量(M<sub>2</sub>)が20~45%であり、分子量50万を超える成分の含有量(M<sub>3</sub>)が2~25%であり、且つM<sub>1</sub>≥M<sub>2</sub>>M<sub>3</sub>を満足する結着樹脂を含有するトナーであって、平均円形度が0.900以上0.965未満であり、円形度0.95未満の粒子の含有量が20乃至60個数%であり、モード円形度が0.90以上である円形度分布を有し、円相当平均径が2.0乃至10.0μmであり、円相当径が0.6乃至3.0μmの領域及び3.0μmより大きく10.0μm以下の領域にそれぞれ個数頻度(%)のピークを少なくとも一つ持つ粒度分布を有することにより、尾引きを抑制し、且つ高温高湿下でのトナーの保存性を一層高めることができる。

【0053】本発明においては、フロー式粒子像分析装置を用いて測定される粒子の円相当径による粒度分布において円相当径が0.95乃至3.00μm未満の領域において、個数頻度が2乃至50%、好ましくは5乃至

40%存在する。トナーの円相当径が0.95乃至3.00 $\mu\text{m}$ 未満において、個数頻度が2%未満の場合は、現像されたトナー粒子の密度が粗になりやすく、尾引きが発生しやすくなる。トナーの円相当径が0.95乃至3.00 $\mu\text{m}$ 未満において、個数頻度が50%を超える場合は、ベタ白画像においてカブリ抑制を悪化させる問題がある。

【0054】本発明のトナーは少なくとも着色剤、結着樹脂及びワックスを含有するトナー粒子及び外添剤を有し、好ましくは外添剤が無機微粒子を含むことが好ましい。外添剤に無機微粒子を用いることの理由として、環境による影響を受けにくく、高温高湿下でもトナーの流動性を悪化させず、トナーの保存性を悪化させないことが挙げられる。

【0055】本発明のトナー粒子の円相当径による粒度分布において、円相当径0.60 $\mu\text{m}$ 以上1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子の占める割合が個数分布において全体の0乃至5.0個数%であることが良い。円相当径0.60 $\mu\text{m}$ 以上1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子が5.0個数%以上存在すると、トナーの帯電量が初期の状態とロングランした後の状態での差が大きく、それに伴いトナーの転写性が変動するという現象が生じやすい。トナー担持体表面に超微粉が堆積しやすく、さらには低軟化点の樹脂を用いた場合は、堆積した超微粉が成膜しやすい。その結果、画像上の汚れ、トナーの帯電量の安定性に問題が生じ、転写性低下による画像濃度薄、カブリの如き多くの画像特性に影響を及ぼしやすい。

【0056】さらにトナー粒子の円相当平均径が4.0乃至10.0 $\mu\text{m}$ であることが良い。円相当平均径が10.0 $\mu\text{m}$ を超えると、高精細な画像を安定的に得ることは困難であり、円相当平均径が4.0 $\mu\text{m}$ 未満になると、現状の技術で長期間にわたって安定的に高品質な画像を得ることは困難である。

【0057】該トナーの製造工程において、該トナー粒子は、円相当径1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子を減少させる処理が施されていることが好ましく、該トナー粒子の円相当径1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子を減少させる処理として、通常より精密な分級処理を行うこと、及び/または、機械的衝撃力を加える処理を行うことが、より好ましい。

【0058】本発明中のトナー粒子の円相当径1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子を減少させる処理とは、例えば通常のトナーの分級工程において除去できない1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子を、分級工程におけるトナーの供給時に圧縮気体を用いる方法によりトナーを強制的に分散させる；複数回の分級処理手段により、通常よりもさらに精密な分級処理を行う；あるいは、比較的大きな（円相当径1.00 $\mu\text{m}$ 以上の）トナー粒子の表面に付着して存在する円相当径1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子を、機械的衝撃力を加える処理により、大きなトナー粒子の表面に固定化することが具体的に挙げられる。

【0059】本発明中のトナー粒子の円相当径による粒度分布において、粒径0.60 $\mu\text{m}$ 以上1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子の占める割合が個数基準で全体の0~5.0個数%を容易に達成する手段としては、上記の例のような本発明中のトナー粒子の円相当径1.00 $\mu\text{m}$ 未満の粒子を減少させる処理が好ましく用いられる。

【0060】該トナーの3.00 $\mu\text{m}$ 以上の粒子において、円形度 $\alpha$ が0.90以上の粒子を個数基準で90%以上有し、かつ、円形度が0.98以上の粒子が0乃至30.0個数%未満であることがより好ましく、この条件を満たすときにはさらに転写性の変動が少なくなる。

【0061】本発明において、トナーの円相当径の粒度分布及び円形度分布は、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000（東亜医用電子社製）を用いて以下の通り測定される。

【0062】測定は、フィルターを通して微細なごみを取り除き、その結果として $10^{-3}\text{cm}^3$ の水中に測定範囲（例えば、円相当径0.60 $\mu\text{m}$ 以上159.21 $\mu\text{m}$ 未満）の粒子数が20個以下の水100~150ml中に界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1~0.5ml加え、更に、測定試料を0.1~0.5g加え、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、測定試料の粒子濃度を3000~10000個/ $10^{-3}\text{cm}^3$ （測定円相当径範囲の粒子を対象として）に調整した試料分散液を用いて、0.60 $\mu\text{m}$ 以上159.21 $\mu\text{m}$ 未満の円相当径を有する粒子の粒度分布及び円形度分布を測定する。

【0063】測定の概略は、東亜医用電子社（株）発行のFPIA-1000のカatalog（1995年6月版）、測定装置の操作マニュアル及び特開平8-136439号公報に記載されているが、以下の通りである。

【0064】試料分散液は、フラットで扁平な透明フローセル（厚み約200 $\mu\text{m}$ ）の流路（流れ方向に沿って広がっている）を通過させる。フローセルの厚みに対して交差して通過する光路を形成するように、ストロボとCCDカメラが、フローセルに対して、相互に反対側に位置するように装着される。試料分散液が流れている間に、ストロボ光がフローセルを流れている粒子の画像を得るために1/30秒間隔で照射され、その結果、それぞれの粒子は、フローセルに平行な一定範囲を有する2次元画像として撮影される。それぞれの粒子の2次元画像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。

【0065】約1分間で、900個以上の粒子の円相当径を測定することができ、円相当径分布に基づく数及び規定された円相当径を有する粒子の割合（個数%）を測定できる。特に実施例の粒子濃度が6000個/ $10^{-3}\text{cm}^3$ のトナー分散液の場合には、約1分間で約1800個の円相当径を測定することができる。

【0066】結果（頻度%及び累積%）は、表1に示す

通り、0.06~400 $\mu$ mの範囲を226チャンネル \*を行う。

(1オクターブに対し30チャンネルに分割)に分割し 【0067】

て得ることができる。実際の測定では、円相当径が0. 【表1】

60 $\mu$ m以上159.21 $\mu$ m未満の範囲で粒子の測定\*

粒径範囲 ( $\mu$ m)	粒径範囲 ( $\mu$ m)	粒径範囲 ( $\mu$ m)	粒径範囲 ( $\mu$ m)
0.60~0.61	3.09~3.16	15.93~16.40	82.15~84.55
0.61~0.63	3.18~3.27	16.40~16.88	84.55~87.01
0.63~0.65	3.27~3.37	16.88~17.37	87.01~89.55
0.65~0.67	3.37~3.46	17.37~17.88	89.55~92.17
0.67~0.69	3.46~3.57	17.88~18.40	92.17~94.86
0.69~0.71	3.57~3.67	18.40~18.94	94.86~97.63
0.71~0.73	3.67~3.78	18.94~19.49	97.63~100.48
0.73~0.75	3.78~3.89	19.49~20.08	100.48~103.41
0.75~0.77	3.89~4.00	20.08~20.65	103.41~106.43
0.77~0.80	4.00~4.12	20.65~21.25	106.43~109.53
0.80~0.82	4.12~4.24	21.25~21.87	109.53~112.73
0.82~0.84	4.24~4.36	21.87~22.51	112.73~116.02
0.84~0.87	4.36~4.49	22.51~23.16	116.02~119.41
0.87~0.89	4.49~4.62	23.16~23.84	119.41~122.89
0.89~0.92	4.62~4.76	23.84~24.54	122.89~126.48
0.92~0.95	4.76~4.90	24.54~25.25	126.48~130.17
0.95~0.97	4.90~5.04	25.25~25.99	130.17~133.97
0.97~1.00	5.04~5.19	25.99~26.76	133.97~137.88
1.00~1.03	5.19~5.34	26.76~27.53	137.88~141.90
1.03~1.06	5.34~5.49	27.53~28.33	141.90~146.05
1.06~1.09	5.49~5.65	28.33~29.18	146.05~150.31
1.09~1.12	5.65~5.82	29.18~30.01	150.31~154.70
1.12~1.16	5.82~5.99	30.01~30.89	154.70~159.21
1.16~1.19	5.99~6.16	30.89~31.79	159.21~163.86
1.19~1.23	6.16~6.34	31.79~32.72	163.86~168.64
1.23~1.26	6.34~6.53	32.72~33.67	168.64~173.56
1.26~1.30	6.53~6.72	33.67~34.65	173.56~178.63
1.30~1.34	6.72~6.92	34.65~35.67	178.63~183.84
1.34~1.38	6.92~7.12	35.67~36.71	183.84~189.21
1.38~1.42	7.12~7.33	36.71~37.78	189.21~194.73
1.42~1.46	7.33~7.54	37.78~38.88	194.73~200.41
1.46~1.50	7.54~7.76	38.88~40.02	200.41~206.26
1.50~1.55	7.76~7.99	40.02~41.18	206.26~212.28
1.55~1.59	7.99~8.22	41.18~42.39	212.28~218.48
1.59~1.64	8.22~8.46	42.39~43.62	218.48~224.86
1.64~1.69	8.46~8.71	43.62~44.90	224.86~231.42
1.69~1.73	8.71~8.96	44.90~46.21	231.42~238.17
1.73~1.79	8.96~9.22	46.21~47.56	238.17~245.12
1.79~1.84	9.22~9.49	47.56~48.94	245.12~252.28
1.84~1.89	9.49~9.77	48.94~50.37	252.28~259.64
1.89~1.95	9.77~10.05	50.37~51.84	259.64~267.22
1.95~2.00	10.05~10.35	51.84~53.38	267.22~275.02
2.00~2.06	10.35~10.65	53.38~54.91	275.02~283.05
2.06~2.12	10.65~10.98	54.91~56.52	283.05~291.31
2.12~2.18	10.98~11.28	56.52~58.17	291.31~299.81
2.18~2.25	11.28~11.61	58.17~59.88	299.81~308.58
2.25~2.31	11.61~11.96	59.88~61.61	308.58~317.56
2.31~2.38	11.96~12.30	61.61~63.41	317.56~326.83
2.38~2.45	12.30~12.66	63.41~65.28	326.83~336.37
2.45~2.52	12.66~13.03	65.28~67.16	336.37~346.19
2.52~2.60	13.03~13.41	67.16~69.12	346.19~356.29
2.60~2.67	13.41~13.80	69.12~71.14	356.29~366.69
2.67~2.75	13.80~14.20	71.14~73.22	366.69~377.40
2.75~2.83	14.20~14.62	73.22~75.36	377.40~388.41
2.83~2.91	14.62~15.04	75.36~77.56	388.41~400.00
2.91~3.00	15.04~15.48	77.56~79.82	
3.00~3.09	15.48~15.93	79.82~82.15	

\*) 粒径範囲の上限は、その数値を含まず、「未満」を表す。

【0068】本発明において、トナーは、コールターカウンタにより測定される粒度分布において、2.5乃至6.0 $\mu$ mの体積平均粒径(Dv)を有することが好ましい。体積平均粒径(Dv)が2.5 $\mu$ m未満の場合には画像濃度が低下し易く、体積平均粒径(Dv)が6.0 $\mu$ mを超える場合には高画質画像の形成が難しくなる。

※【0069】本発明のトナーの粒度分布の測定はコールターカウンタTA-II型を用いて行うが、コールターマルチサイザー(コールター社製)を用いることができる。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-I I(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~

## 21

150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない前記測定装置によりアパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、2.00 $\mu$ m以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。

【0070】それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の体積平均粒径(Dv)(各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求めた。

【0071】チャンネルとしては、2.00~2.52 $\mu$ m未満; 2.52~3.17 $\mu$ m未満; 3.17~4.00 $\mu$ m未満; 4.00~5.04 $\mu$ m未満; 5.04~6.35 $\mu$ m未満; 6.35~8.00 $\mu$ m未満; 8.00~10.08 $\mu$ m未満; 10.08~12.70 $\mu$ m未満; 12.70~16.00 $\mu$ m未満; 16.00~20.20 $\mu$ m未満; 20.20~25.40 $\mu$ m未満; 25.40~32.00 $\mu$ m未満; 32.00~40.30 $\mu$ m未満の13チャンネルを用いる。

【0072】本発明トナーは結着樹脂100重量部に対し、着色剤として磁性体30~200重量部、好ましくは50~150重量部を含有する磁性トナーであることが好ましい。

【0073】磁性体の含有量が30重量部未満になると、粉碎時に生成する円相当径1.00 $\mu$ m未満の粒子が多くなりやすく、さらに、1.00 $\mu$ m未満の粒子の大きなトナー粒子の表面への付着力が強くなるため、通常の方法で1.00 $\mu$ m未満の粒子を除去するのは困難となる。さらに、トナー搬送に磁気力を用いる現像器においては、搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にムラが生じ画像ムラとなる傾向であり、さらに現像剤トリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じやすい傾向であった。磁性体の含有量が200重量部を超えると、定着性に問題が生ずる傾向にある。

【0074】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い、黒色に調色されたものが利用される。

【0075】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0076】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キ

## 22

ナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.

I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0077】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が特に好適に利用できる。

【0078】これらの着色剤は、単独または混合し、更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対し1~20重量部添加して用いられる。

【0079】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部に対し30~200重量部添加して用いられる。

【0080】磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム又は硅素の元素を含む金属酸化物がある。中でも四三酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄など、酸化鉄を主成分とするものが好ましい。トナー帯電性コントロールの観点から硅素元素またはアルミニウム元素の如き他の金属元素を含有していてもよい。これら磁性粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましく2~3m<sup>2</sup>/g、特に3~28m<sup>2</sup>/gであることが良く、更にモース硬度が5~7であることが好ましい。

【0081】磁性体の形状としては、8面体、6面体、球状、針状、鱗片状があるが、8面体、6面体、球体、不定形型の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましく、球状であることが特に好ましい。さらに、画像濃度をより高める上で、シリカを含有した磁性体が特に好ましい。

【0082】磁性体の平均粒径としては0.05~1.0 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6 $\mu$ m、さらには0.1~0.4 $\mu$ mが好ましい。

【0083】磁性体の平均粒径の測定は、磁性粉の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、4万倍に拡大したものにつき、粒径0.01 $\mu$ m以上の粒子を任意に250個選定後、投影径の中のMartin径(定方向に投影面積を2等分する線分の長さ)を測定し、これを個数平均径で表す。

【0084】本発明のトナーにおいては、外添剤として公知のものが用いられるが、帯電安定性、現像性、流動

## 23

性、保存性向上のため、シリカ、アルミナ、チタニアの如き無機微粉体、あるいはその複酸化物が好ましい。さらにはシリカであることがより好ましい。例えば、かかるシリカは硅素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法、またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラスから製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。乾式シリカにおいて、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0085】本発明に用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与えトナー100重量部に対してシリカ微粉末0.1~8重量部、好ましくは0.5~5重量部、さらに好ましくは1.0を超えて3.0重量部まで使用するものが特に良い。

【0086】本発明に用いられる無機微粉体は、必要に応じて疎水化、帯電性制御の目的で、シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で、あるいは、複数を併用して処理されていることが好ましい。

【0087】比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。

【0088】安定したトナーの保存性を維持するためには、無機微粉体は少なくともシリコンオイルで処理されることが好ましい。

【0089】本発明中の磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0090】樹脂微粒子としては、その平均粒径が $0.03\sim 1.0\mu\text{m}$ のものが好ましい。樹脂微粒子を構成する重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸単量体；メタクリル酸単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、ア

## 24

クリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル単量体；その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き単量体が挙げられる。

【0091】重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、ソープフリー重合等が使用可能であるが、より好ましくはソープフリー重合によって得られる粒子が良い。

【0092】樹脂微粒子の平均粒径の測定は、次の通りである。

【0093】試料0.02gを5mlスクリー管に採り、エタノールを3ml加え超音波洗浄器で1分間分散させる。走査型電子顕微鏡試料台に分散試料を乗せ、均一になるようにし、エタノールを揮散させる。試料台をスパッタリングした後、走査型電子顕微鏡にセットし、2万倍で同一視野で2枚の写真を撮り、1枚を平均粒径測定用とし、1枚を控え用とする。測定用写真に対角線と十文字線の合計4本の直線を引き、直線に沿って表層の鮮明で測定し易い粒子50個を選択する。選択した粒子をコンピューターと連動したノギスで $0.01\mu\text{m}$ 迄計測し、平均粒径を求める。

【0094】特に、上記特徴を有する樹脂微粒子は、一次帯電装置としてローラ、ブラシあるいは、ブレードの如き接触帯電系部材を、静電潜像保持体である感光体ドラム表面に当接させて一次帯電を行なう接触帯電工程を有する画像形成方法に適用した場合に、感光体ドラムの融着抑制に多大な効果をもたらすことが確認されている。

【0095】外添剤微粒子としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤（中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい）；酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウムの如き研磨剤（中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい）；例えば酸化チタン、酸化アルミニウムの如き流動性付与剤（中でも特に疎水性のものが好ましい）；ケーキング防止剤；例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズの如き導電性付与剤；逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子の如き現像性向上剤を用いることもできる。

【0096】本発明のトナーには、必要に応じて荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることもできる。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能になり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバ

ランスを更に安定したものとする事が可能である。

【0097】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸及びそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類がある。

【0098】正荷電性に制御するものとして下記物質がある。ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては燐タングステン、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェ

ロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシド等のジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；これらを単独あるいは2種類以上組み合わせることができる。

【0099】上述した荷電制御剤は微粒子状として用いることが好ましく、この場合、これらの荷電制御剤の個数平均粒径は $4\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.5\sim 3\mu\text{m}$ が特に好ましい。これらの荷電制御剤をトナーに内添する場合は、結着樹脂100重量部に対して $0.1\sim 20$ 重量部、特に、 $0.2\sim 10$ 重量部使用することが好ましい。

【0100】荷電制御剤微粒子の個数平均粒径は、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子をレーザー回折式粒度分布計により下記の条件で測定する。

【0101】（測定法）試料約 $0.005\text{g}$ （マイクロスパチュラーに一杯）を $100\text{ml}$ ビーカーに採り、交換水約 $30\text{ml}$ を加えたのち、ノニオン型の界面活性剤2～3滴を加え超音波分散機（USW）にかけて、3分間分散させる。

【0102】分散状態を確認し、デマがあればドライウェルを更に2滴加えUSWで2分間追加分散を行う。

\*界面活性剤（印画紙用水切液）：ドライウェル原液【富士写真フィルム（株）品 200ml入り】

【0103】（測定機器及び測定条件）

・SK LASER MICRON SIZER：セイシン企業

モデルPRO-7000S

・超音波分散機（超音波洗浄装置）：竹田理化 AU-10C型

【0104】一般的にトナーを作製するには、例えば、結着樹脂、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じてワックス、金属塩ないしは金属錯体、荷電制御剤その他の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熟練機を用いて溶融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に着色剤、必要に応じて金属化合物、顔料、染料を分散または溶解せしめ、冷却固化、粉碎後、必要に応じて分級及び表面処理を行ってトナー粒子を得、必要に応じて無機微粉体等を添加混合して製造する方法が好ましく用いられる。

【0105】本発明のトナーの特定の円形度分布及び粒度分布を達成するためには、機械衝撃式粉碎装置又はジェット式粉碎装置の如き公知の粉碎装置を用いた方法により粉碎（必要に応じてさらに分級）するだけでも良い場合もあるが、シャープな円形度分布を得る場合には、熱をかけて粉碎したり、さらに補助的に機械的衝撃を加える処理をすることが好ましい。

【0106】微粉碎（必要に応じてさらに分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法、熱気流中を通過させる方法などを用いても良いが、トナーの帯電量が低くなり、転写特性及びその他画像特性、更に生産性の面でも機械的衝撃力による処理を加える方法が最も好ましい。

【0107】機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミルの如き機械衝撃式粉碎機を用いる方法、または、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムのように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力・摩擦力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。具体的に、本発明のトナーを得るためには、例えば図13に示す機械衝撃式粉碎機であるターボ工業社製のターボミルを用い、 $35^{\circ}\text{C}$ 以上の雰囲気下で、ブレード121の周速が $60\text{m/秒}$ から $150\text{m/秒}$ 程度の範囲でローター114を回転させて、トナーを微粉碎しながら円形度分布と粒度分布を整える方法、あるいはそれに加えて、機械的衝撃力による表面処理を行う方法などが好ましい。

【0108】機械的衝撃力を加える場合は、トナーの微粉碎工程の後、あるいは、さらに分級工程を経た後に行う場合、尾引き抑制やトナーの保存性、さらには転写性を高める上で特に好ましい。

【0109】図13に示す機械衝撃式粉碎機の構成としては、図13の断面図に示されているような水平方向の円盤上に4枚の処理ブレード121が水平に取り付けられた垂直方向に回転するローター114が、水平方向に

27

延びる回転軸115に沿って4段配置されている処理室1を有する機械的衝撃力を与える方式の表面改質装置Iを用いた。表面処理の具体的な方法としては、駆動モーター4の可動により、夫々のローター114を周速40m/sで回転させ、図13に示すように、表面改質装置Iの出口側にサイクロン20及びブロアー24を取り付け、ブロアー風量3.0m<sup>2</sup>にて吸引した状態で、処理装置上部のトナー供給口から、トナー収納器40中のトナーをオートフィーダー15にて毎時20kgの速度で投入口111よりトナーを供給し、磁性トナーの表面処理10を行うものである。表面改質装置の処理室1に導入された磁性トナーは、回転する処理ブレード121と処理室1の内壁との微小空隙113を通過する際に衝撃力を受けて球形化処理が施される。

【0110】表面処理を施したトナーは、出口10からサイクロン入口19を通過して、ロータリーバルブ21で回収される。尚、トナーのバグ微粉は、バグフィルター22を通過して、ロータリーバルブ23で回収される。

【0111】衝撃式表面処理装置では図11及び図12に示すように、駆動手段によって回転軸61を駆動し、20表面処理すべき物質の性質により粒子が解砕しない程度の周速で回転盤62を回転させ、該回転盤の回転に伴って発生した急激な気流により、衝撃室68に開口する循環路63を巡って回転盤62の中心部に戻る循環流れを起こす。

【0112】次に、一定量の被処理粉体を原料ホッパー64から衝撃室68に投入し、投入された該被処理粉体は高速回転する回転盤62によって瞬間的な打撃を受け、さらに周辺の衝突リング58に突入して衝撃作用を受けた後、該循環流れにより循環路63を介して再び衝撃室68へ戻り、再度打撃作用を受け表面処理が行われる。ブレード55の周速は60m/秒から150m/秒の範囲になるように回転盤を回転させることが好ましい。

【0113】分級及び表面処理の順序はどちらが先でも良い。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0114】本発明の画像形成方法及び加熱定着方法の好ましい一具体例を図14を参照しながら説明する。

【0115】一次帯電器としての帯電ローラーからなる接触帯電部材161で静電潜像保持体としてのOPC感光ドラム153表面を負極性に帯電し、レーザ光による露光155によりイメージスキニングによりデジタルの静電潜像を形成し、カウンター方向に設置されたウレタンゴム製の弾性ブレード158および磁石165を内包している現像スリーブ156を具備する現像手段としての現像装置151の負摩擦帯電性磁性トナー163で該静電潜像を反転現像する。または、アモルファスシリコン感光体を使用し、アモルファスシリコン感光体を正極性に帯電し、静電潜像を形成し、負摩擦帯電性磁性ト

28

ナーを用いて正規現像をおこなう。現像スリーブ156に、バイアス印加手段162により交互バイアス、パルスバイアス及び／又は直流バイアスが印加されている。記録材としての記録紙Pが搬送されて、転写部にくると転写手段としての転写ローラーからなる接触転写部材154により記録紙Pの背面(感光ドラム側と反対面)から帯電をすることにより、感光ドラム表面上のトナー画像が記録紙P上へ静電転写される。感光ドラム153から分離された記録紙Pは、内部に加熱手段170を有する定着ローラー171と定着ローラー171に圧接する加圧ローラー172とを有する加熱加圧定着装置の定着ローラー171と加圧ローラー172の圧接部を通過することにより記録紙P上のトナー画像を定着するために定着処理される。

【0116】転写工程後の感光ドラム153に残留する磁性トナーは、クリーニングブレード157を有するクリーニング器164で除去される。クリーニング後の感光ドラム153は、イレース露光160により除電され、再度、一次帯電器161による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

【0117】静電潜像保持体(感光ドラム)は感光層及び導電性基体を有し、矢印方向に動く。現像剤担持体である非磁性円筒の現像スリーブ156は、現像部において静電潜像保持体表面と同方向に進むように回転する。非磁性円筒の現像スリーブ156の内部には、磁界発生手段である多極永久磁石165(マグネットロール)が回転しないように配されている。現像装置151内の磁性トナー163は非磁性円筒面上に塗布され、かつ現像スリーブ156の表面と磁性トナー粒子との摩擦によって、磁性トナー粒子はマイナスのトリボ電荷が与えられる。さらに弾性ドクターブレード158を配置することにより、現像剤層の厚さを薄く(30μm~300μm)且つ均一に規制して、現像部における感光ドラム153と現像スリーブ156の間隙よりも薄いトナー層を非接触となるように形成する。このスリーブ156の回転速度を調整することにより、スリーブ表面速度が静電潜像保持体表面の速度と実質的に等速、もしくはそれに近い速度となるようにする。

【0118】現像スリーブ156に交流バイアスまたはパルスバイアスをバイアス手段162により印加しても良い。この交流バイアスはfが200~4,000Hz、Vppが500~3,000Vであることが好ましい。

【0119】現像部分における磁性トナー粒子の転移に際し、静電潜像を保持する感光ドラム153の表面の静電的力及び交流バイアスまたはパルスバイアスの作用によって磁性トナー粒子は静電潜像側に転移する。

【0120】前記現像スリーブ156は、任意の構造とし得る。通常は、磁石165を内蔵した非磁性の現像スリーブ156から構成される。現像スリーブ156は図

示されるように円筒状の回転体とすることもできる。循環移動するベルト状とすることも可能である。その材質としては通常、アルミニウムやSUSが用いられることが好ましい。

【0121】前記弾性ブレード158は、ウレタンゴム、シリコンゴム、NBRの如きゴム弾性体；リン青銅、ステンレス板の如き金属弾性体；ポリエチレンテレフタレート、高密度ポリエチレンの如き樹脂弾性体で形成された弾性板で構成される。弾性ブレード158は、その部材自体のもつ弾性により現像スリーブ156に当接され、鉄の如き剛体から成るブレード支持部材159にてトナー容器152に固定される。弾性ブレード158は、線圧5〜80g/cmで現像スリーブ156の回転方向に対してカウンター方向に当接することが好ましい。

【0122】弾性ブレード158の代わりに、鉄のごとき磁性ドクターブレードを用いることも可能である。

【0123】一次帯電手段としては、以上のごとく接触帯電手段として帯電ローラー161を用いて説明したが、帯電ブレード、帯電ブラシの如き接触帯電手段でもよく、更に、非接触のコロナ帯電手段でもよい。しかしながら、帯電によるオゾンの発生が少ない点で接触帯電手段の方が好ましい。転写手段としては、以上のごとく転写ローラー154を用いて説明したが、転写ブレードの如き接触帯電手段でもよく、更に非接触のコロナ転写手段でもよい。しかしながら、こちらも転写によるオゾンの発生が少ない点で接触帯電手段の方が好ましい。

【0124】図14に示す画像形成装置に代えて、図17に示す中間転写体を用いた画像形成装置を用いることも可能である。図17は、静電潜像保持体上のトナー画像を中間転写体上に一次転写した後、中間転写体上のトナー画像を記録材に二次転写するタイプの画像形成装置を示す。

【0125】感光体201は、基材201a上に有機光半導体を有する感光層201bを有し、矢印方向に回転し、対抗し接触回転する帯電ローラー202（導電性弾性層202a、芯金202b）により感光体201上に約-600Vの表面電位に帯電させる。露光は、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで露光部電位が-100V、暗部電位が-600Vの静電荷像が形成される。複数の現像器204-1、204-2、204-3、204-4を用い、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナーまたはブラックトナーを感光体201上に反転現像方法を用いトナー画像を得た。該トナー画像は、一色毎に中間転写体205（弾性層205a、支持体としての芯金205b）上に転写され中間転写体205上に4色の色重ね顔色像が形成される。感光体201上の転写残トナーはクリーナー部材208により、残トナー容器209中に回収される。

【0126】本発明に係わるトナーは、転写効率が高いため、簡単なバイアスローラー又はクリーナー部材のない系においても問題が発生しにくい。

【0127】中間転写体205は、パイプ状の芯金205b上にカーボンブラックの導電付与部材をニトリルブタジエンラバー（NBR）中に十分分散させた弾性層205aをコーティングした。該コート層の硬度は、JIS K-6301に準拠し30度で且つ体積固有抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体201から中間転写体205への転写に必要な転写電流は約5 $\mu\text{A}$ であり、これは電源より+2000Vを芯金205b上に付与することで得られた。中間転写体205から転写材206へトナー画像を転写後に中間転写体表面をクリーナー部材210でクリーニングしてもよい。

【0128】転写ローラーは、20mmの芯金207b上にカーボンの導電性付与部材をエチレンプロピレンジエン系三元共重合体（EPDM）の発泡体中に十分分散させたものをコーティングすることにより生成した弾性層207aの体積固有抵抗値が、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で、JIS K-6301基準の硬度が35度の値を示すものを用いた。転写ローラーには電圧を印加して15 $\mu\text{A}$ の転写電流を流した。中間転写体205から転写材206にトナーを一括転写させる際の転写ローラー207上の汚染トナーは、クリーニング部材としてファブラスクリーナーかクリーニング部材レス系が一般的に用いられる。

【0129】また、本発明においては、現像器204-1、204-2、204-3、204-4のいずれか一つを磁性トナーを用いた磁性一成分ジャンピング現像方式とし、図14に示すような現像器構成を用いた。他の3つの非磁性カラートナー用現像器は、二成分磁性ブラシ現像器又は、非磁性一成分現像器を用いた。

【0130】本発明の画像形成方法及び加熱定着方法においては、上記の図14に示す定着ローラー171と加圧ローラー172を有する加熱定着装置に代えて、図15に示す定着フィルムを用いた加熱定着方法を用いることも可能である。

【0131】図15に示す加熱定着装置は、記録材136上のトナー画像に当接するための定着フィルム132、定着フィルム132を加熱するための加熱手段としての加熱体131及び記録材136のトナー画像側の面を定着フィルム132に圧接させるための加圧部材としての加圧ローラー135を有している。

【0132】図15に示す定着装置において加熱体131は、従来の熱ロールに比べて熱容量が小さく、線状の加熱部を有するものであって、加熱部の最高温度は100〜300℃であることが好ましい。

【0133】加熱体131と加圧部材としての加圧ローラー135との間に位置する定着フィルム132は、厚さ1〜100 $\mu\text{m}$ の耐熱性のシートであることが好まし

く、これら耐熱性シートとしては耐熱性の高い、ポリエステル、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリイミド、ポリアミドの如きポリマーシートその他、アルミニウムの如き金属シート及び、金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

【0134】より好ましい定着フィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び／又は低抵抗層を有していることである。

【0135】図15を参照しながら、定着装置の一具体例を詳細に説明する。

【0136】131は、装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、幅10mm、長手長240mmのアルミナ基板140に抵抗材料139を幅1.0mmに塗工したもので、長手方向両端より通電される。通電はDC100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子141によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスをそのパルス幅を変化させて与える。略パルス幅は0.5msec〜5msecとなる。この様にエネルギー及び温度を制御された加熱体131に当接して、図中矢印方向に定着フィルム132は移動する。

【0137】この定着フィルムの一例として厚み20μmの耐熱フィルム（例えば、ポリイミド、ポリエーテルイミド、PES、PFAに少なくとも画像当接面側にPTFE、PAFの如き弗素樹脂）に導電剤を添加した離型層を10μmコートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚は100μm未満、より好ましく40μm未満が良い。フィルムの駆動は駆動ローラー133と従動ローラー134による駆動とテンションにより矢印方向に皺を生じることなく移動する。

【0138】135は、シリコンゴムの如き離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧4〜20kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。記録材136上の未定着トナー137は、入口ガイド138により定着部に導かれ、上述の加熱により定着画像を得るものである。

【0139】定着フィルム132は、エンドレスベルトで説明したが、シート送り出し軸及び巻き取り軸を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであってもよい。

【0140】上記のような加熱定着方法では、加熱体が硬い平面となるので、定着ニップ部では、加圧ローラーに押された記録材は平面状でその上のトナーを定着する上にそのニップ部へ突入する直前にはその構造上、定着フィルムと記録材の間隙は狭くなる。従って、定着フィルムと記録材の空気は後方へと追い出される形となる。

【0141】そこに加熱体長手方向の記録材上のラインが突入してくると空気がラインへの向かって追い出され

てくるが、この時ラインにトナーが軽く載っていると行き場を失った空気がそのラインをくずし後方へと出ていくようになり、ラインがとぎれトナー粒子が後方へ飛び散り現象を引き起こす様になる。

【0142】特に記録材が平滑でなかったり、吸湿していると転写電界が弱まりトナーの記録材への引き付けが弱くなり、ライン上にトナー粒子はふんわりと載る様になり、この飛び散り現象を起こし易くなる。更に定着スピードが速い時にも風圧が大きくなり飛び散り現象が悪化する。

【0143】しかしながら、本発明のトナーは、トナーの円形度が制御されているため、現像されたトナー粒子の密度が密になりやすいので、ライン上にしまった状態で載る様になり、上記のような加熱定着方法でトナー画像の定着を行っても飛び散り現象を防止・軽減することができる。

【0144】さらに、本発明のトナーは、含有するワックスの重量平均分子量（Mw）と個数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が1.0〜2.0にあり、シヤープに溶けるため、この点も飛び散り防止には好ましく働く。

【0145】本発明のトナーは、磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法の如き一成分現像方法及びトナーとキャリアを有する二成分現像方法に用いられる。

【0146】本発明の画像形成方法をファクシミリのプリンターに適用する場合には、光像露光は受信データをプリントするための露光になる。図16はこの場合の一例をブロック図で示したものである。

【0147】コントローラ181は画像読取部180とプリンター189を制御する。コントローラ181の全体はCPU187により制御されている。画像読取部からの読取データは、送信回路183を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路182を通してプリンター189に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ188はプリンター189を制御している。184は電話である。

【0148】回線185から受信された画像（回線を介して接続されたリモート端末からの画像情報）は、受信回路182で復調された後、CPU187は画像情報の複号処理を行い順次画像メモリ186に格納される。そして、少なくとも1ページの画像がメモリ186に格納されると、そのページの画像記録を行う。CPU187は、メモリ186より1ページの画像情報を読み出しプリンタコントローラ188に複合化された1ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラ188は、CPU187からの1ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行うべく、プリンタ189を制御する。

【0149】尚、CPU187は、プリンタ189によ

る記録中に、次のページの受信を行っている。  
【0150】以上の様に、画像の受信と記録が行われる。

【0151】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体\*

(実施例1)

- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸  
ブチルハーフエステル共重合体  
(THF不溶分0.5%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、ピーク分子量約43000、分子量5万未満の成分の比率50%、分子量5万~50万の成分の比率42%、分子量50万を超える成分の比率8%)
- ・磁性体(形状:球形、平均粒径:0.20 $\mu$ m) 100部
- ・モノアゾ染料の鉄錯体(平均粒径:1.5 $\mu$ m) 2部
- ・低分子量ポリエチレン 4部

(DSC吸熱ピーク106.7 $^{\circ}$ C、Mw/Mn=1.08)

【0153】上記材料をブレンダーにて混合し、130 $^{\circ}$ Cに加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎し、次いで粗粉碎物を図13に示す機械的粉碎装置を用い、雰囲気45 $^{\circ}$ C下で周速100m/秒でローターを回転して機械的粉碎をする方式の粉碎機で微粉碎した。次いで、得られた微粉碎物を、コアング効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級してトナー粒子を得た。得られたトナー粒子の結着樹脂のTHF可溶分のGPCクロマトグラムを図10に示す。

【0154】得られたトナー粒子100部に対し、シリコーンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された乾式シリカ(一次平均粒径0.02 $\mu$ m)を1.2部添加し、混合機にて混合しトナー1を得た。得られたトナーの円形度分布において、平均円形度は0.95であり、円形度0.95未満の粒子を32.64%有し、モード円形度は0.960であった。得られたトナーの粒度分布において、円相当平均径が61 $\mu$ mであり、0.6乃至3.0 $\mu$ m、3.0より大きく10.0 $\mu$ m以下の領域においてそれぞれ一つずつピークを有していた。さらに、同じく粒度分布において、円相当径が0.95乃至3.00 $\mu$ m未満の領域において個数頻度が8.1%存在していた。得られたトナー1の物性を表5に示す。表2に得られたトナーの粒度頻度データを示す。図1にこのトナーの粒度分布図を示し、図2にこのトナーの円形度分布図を示し、図3に円形度と円相当径との関係図を示す。

※

(実施例2)

- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸  
ブチルハーフエステル共重合体  
(THF不溶分1.5%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、ピーク分子量約41000、分子量5万未満の成分の比率60%、分子量5万~50万の成分の比率30%、分子量50万を超える成分の比率10%)

\*的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

【0152】

※【0155】画像評価はトナーとしてはトナー1を使用し、図14に示す画像形成装置としてLBP-930

(キヤノン社製;A4横、24枚/分)を用いて、未定着画像を作成し、LBP-930に装着の定着器を改造した外部定着器(定着スピード150mm/sec、定着ローラと加圧ローラとの圧力25kg重)で未定着画像を定着した。32.5 $^{\circ}$ C、80%RH環境下で画出しを行った。記録紙としては65g/m<sup>2</sup>の紙を32.5 $^{\circ}$ C、80%RH環境下に一日放置したものを用いた。

【0156】尾引きは、ライン上で尾引いた数が0であり、尾引き抑制が非常に良好であった。

【0157】尾引きの評価方法は、印字率4%の画像パターンを6000枚まで画出した後、4ドットの横ラインを20ドットスペースに印字したパターンを1枚画出しし、ライン上で尾引いた数を数えた。

【0158】高温高湿下に放置したトナーの保存性についても良好な結果が得られた。得られた結果を表6に示す。

【0159】高温高湿下に放置したトナーの保存性についての評価方法としては、40 $^{\circ}$ C、95%RH下で30日間放置したトナーを用いて印字率4%の画像パターンを6000枚まで画出した後、ベタ黒画像を一枚画出したところ、画像濃度は1.50と良好であった。得られた結果を表2に示す。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて測定した。

【0160】

35

- ・磁性体(形状:球形,平均粒径:0.24 $\mu$ m)
- ・モノアゾ染料の鉄錯体(平均粒径:1.6 $\mu$ m)
- ・低分子量ポリエチレン

(DSC吸熱ピーク106.7℃、Mw/Mn=1.08)

【0161】上記材料をブレンダーにて混合し、90℃に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎し、次いで粗粉碎物を雰囲気45℃下でローターを回転して機械的粉碎をする方式の粉碎機で微粉碎した。次いで、得られた微粉碎物を、コアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級してトナー粒子を得た。

【0162】該トナー粒子を、ローターを回転して機械的衝撃力を与える方式の表面改質装置を用いて、1600rpm(周速80m/sec)で2分間の表面処理を行った。また、表面改質装置には、表面改質時の装置内部温度を好ましい範囲に制御する目的で20℃の冷却水を通水した。

【0163】得られたトナー粒子に100部に対し、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された乾式シリカ(一次平均粒径0.02 $\mu$ m)1.2部を添加し、混合機にて混合しトナー2を得た。得られたトナーの円形度分布において、平均円形度は0.96であり、円形度0.95未満の粒子を28.7%有し、\*

(実施例3)

- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸  
ブチルハーフエステル共重合体

100部

(THF不溶分1.5%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、ピーク分子量約45000、分子量5万未満の成分の比率55%、分子量5万~50万の成分の比率35%、分子量50万を超える成分の比率10%)

- ・磁性体(形状:球形,平均粒径:0.21 $\mu$ m)
- ・モノアゾ染料の鉄錯体(平均粒径:1.4 $\mu$ m)
- ・低分子量ポリエチレン

100部

2部

4部

(DSC吸熱ピーク106.7℃、Mw/Mn=1.08)

【0166】上記材料をブレンダーにて混合し、90℃に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎し、次いで粗粉碎物を雰囲気45℃下でローターを回転して機械的粉碎をする方式の粉碎機で微粉碎した。次いで、得られた微粉碎物を、コアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級してトナー粒子を得た。

【0167】得られたトナー粒子に100部に対し、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された乾式シリカ(一次平均粒径0.015 $\mu$ m)1.2部を添加し、混合機にて混合しトナー3を得た。得られたトナーの円形度分布において、平均円形度は0.94であり、円形度0.95未満の粒子を36.5%有し、モード円形度は0.96であった。得られたトナーの粒度分布において、円相当平均径が4.3 $\mu$ mであり、0.6乃至3.0 $\mu$ m、3.0より大きく10.0 $\mu$ m

36

100部

2部

4部

\*モード円形度は0.98であった。得られたトナーの粒度分布において、円相当平均径が4.0 $\mu$ mであり、0.6乃至3.0 $\mu$ m、3.0より大きく10.0 $\mu$ m以下の領域においてそれぞれ一つずつピークを有していた。さらに、同じく粒度分布において、円相当径が0.95乃至3.00 $\mu$ m未満において個数頻度が15.5%存在していた。得られたトナー2の物性を表5に示す。表3に得られたトナーの粒度頻度データを示す。図4にこのトナーの粒度分布図を示し、図5にこのトナーの円形度分布図を示し、図6にこのトナーの円形度と円相当径との関係図を示す。

【0164】トナーとしてトナー2を用いる以外は、実施例1と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は0であり、尾引き抑制が良好であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.52と良好な結果が得られた。得られた結果を表6に示す。

【0165】

\* $\mu$ m以下の領域においてそれぞれ一つずつピークを有していた。さらに、同じく粒度分布において、円相当径が0.95乃至3.00 $\mu$ m未満の領域において個数頻度が13.1%存在していた。得られたトナー3の物性を表5に示す。表4に得られたトナーの粒度頻度データを示す。図7にこのトナーの粒度分布図を示し、図8にこのトナーの円形度分布図を示し、図9にこのトナーの円形度と円相当径との関係図を示す。

【0168】トナーとしてトナー3を用いる以外は、実施例1と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は0であり、尾引き抑制が良好であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.51と良好な結果が得られた。得られた結果を表6に示す。

【0169】

37

38

## (実施例4)

・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸  
ブチルハーフエステル共重合体

100部

(THF不溶分4.5%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、ピーク分子量約52000、分子量5万未満の成分の比率52%、分子量5万~50万の成分の比率27%、分子量50万を超える成分の比率21%)

・磁性体(形状:球形、平均粒径:0.22 $\mu$ m)

100部

・モノアゾ染料の鉄錯体(平均粒径:1.7 $\mu$ m)

2部

・低分子量炭化水素ワックス

4部

(DSC吸熱ピーク111℃、Mw/Mn=1.70)

【0170】上記材料を用いて、粗粉砕物を35℃下でローターを回転して機械的粉砕をする方式の粉砕機で微粉砕する以外は、トナー製造例1と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子に100部に対し、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された乾式シリカ(一次平均粒径0.022 $\mu$ m)1.2部を添加し、混合機にて混合しトナー4を得た。

【0171】得られたトナーの円形度分布において、平均円形度は0.92であり、円形度0.95未満の粒子を44.6%有し、モード円形度は0.93であった。得られたトナーの粒度分布において、円相当平均径が8.7 $\mu$ mであり、0.6乃至3.0 $\mu$ m、3.0より\*

\*大きく10.0 $\mu$ m以下の領域においてそれぞれ一つずつピークを有していた。さらに、同じく粒度分布において、円相当径が0.95乃至3.00 $\mu$ m未満の領域において個数頻度が8.4%存在していた。得られたトナー4の物性を表5に示す。

【0172】トナーとしてトナー4を用いる以外は、実施例1と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は6であり、尾引き抑制が良好であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.48と良好な結果が得られた。得られた結果を表6に示す。

【0173】

## (実施例5)

・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸  
ブチルハーフエステル共重合体

100部

(THF不溶分4.8%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、ピーク分子量約50000、分子量5万未満の成分の比率56%、分子量5万~50万の成分の比率26%、分子量50万を超える成分の比率23%)

・磁性体(形状:球形、平均粒径:0.23 $\mu$ m)

100部

・モノアゾ染料の鉄錯体(平均粒径:1.3 $\mu$ m)

2部

・低分子量炭化水素ワックス

4部

(DSC吸熱ピーク111℃、Mw/Mn=1.70)

【0174】上記材料を用いて、粗粉砕物を35℃下でローターを回転して機械的粉砕をする方式の粉砕機で微粉砕する以外は、実施例2と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子100部に対し、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された乾式シリカ(一次平均粒径0.018 $\mu$ m)1.2部を添加し、混合機にて混合しトナー5を得た。

【0175】得られたトナーの円形度分布において、平均円形度は0.93であり、円形度0.95未満の粒子を49.3%有し、モード円形度は0.95であった。得られたトナーの粒度分布において、円相当平均径が8.2 $\mu$ mであり、0.6乃至3.0 $\mu$ m、3.0より※

※大きく10.0 $\mu$ m以下の領域においてそれぞれ一つずつピークを有していた。さらに、同じく粒度分布において、円相当径が0.95乃至3.00 $\mu$ m未満の領域において個数頻度が13.1%存在していた。得られたトナー5の物性を表5に示す。

【0176】トナーとしてトナー5を用いる以外は、実施例1と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は3であり、尾引き抑制が良好であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.49と良好な結果が得られた。得られた結果を表6に示す。

【0177】

## (実施例6)

・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸  
ブチルハーフエステル共重合体

100部

(THF不溶分5%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、

39

40

ピーク分子量約54000、分子量5万未満の成分の比率48%、分子量5万~50万の成分の比率28%、分子量50万を超える成分の比率24%)

- ・磁性体(形状:球形,平均粒径:0.20 $\mu$ m) 100部
- ・モノアゾ染料の鉄錯体(平均粒径:1.8 $\mu$ m) 2部
- ・低分子量炭化水素ワックス 4部

(DSC吸熱ピーク111℃、Mw/Mn=1.70)

【0178】上記材料を用いて、粗粉砕物を35℃下でローターを回転して機械的粉砕をする方式の粉砕機で微粉砕する以外は、実施例3と同様にしてトナーを作製した。得られたトナー粒子100部に対し、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された乾式シリカ(一次平均粒径0.025 $\mu$ m)1.2部を添加し、混合機にて混合しトナー6を得た。

【0179】得られたトナーの円形度分布において、平均円形度は0.91であり、円形度0.95未満の粒子を56.1%有し、モード円形度は0.92であった。得られたトナーの粒度分布において、円相当平均径が8.9 $\mu$ mであり、0.6乃至3.0 $\mu$ m、3.0より大きく10.0 $\mu$ m以下の領域においてそれぞれ一つずつピークを有していた。さらに、同じく粒度分布において、円相当径が0.95乃至3.00 $\mu$ m未満の領域において個数頻度が8.8%存在していた。得られたトナー6の物性を表5に示す。

【0180】トナーとしてトナー6を用いる以外は、実施例1と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は15であり、尾引き抑制が良好であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.47と良好な結果が得られた。得られた結果を表6に示す。

【0181】(実施例7)画像評価は、トナーとしてはトナー1を使用し、画像形成装置としてLBP-430\*

\*(キヤノン社製;A4縦、8枚/分)を用いて、未定着画像を作成し、LBP-430に装着の定着器を改造した外部定着器(定着スピード51.4mm/sec、定着ローラーと加圧ローラーとの圧力10kg重)で未定着画像を定着した。32.5℃、80%RH環境下で画出しを行った。転写紙としては、65g/m<sup>2</sup>の紙を32.5℃、80%RH環境下に一日放置したものを画出した。

【0182】尾引きは、ライン上で尾引いた数が0であり、尾引き抑制が非常に良好であった。

【0183】尾引きの評価方法は、印字率4%の画像パターンを6000枚まで画出した後、4ドットの横ラインを20スペースに印字したパターンを1枚画出し、尾引いた数を数えた。

【0184】高温高湿下に放置したトナーの保存性についても良好な結果が得られた。得られた結果を表6に示す。

【0185】高温高湿下に放置したトナーの保存性についての評価方法としては、40℃、95%RH下で30日間放置したトナーを用いて印字率4%の画像パターンを6000枚まで画出した後、ベタ黒画像を一枚画出したところ、画像濃度は1.48と良好であった。得られた結果を表6に示す。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて測定した。

【0186】

(比較例1)

- ・スチレン-アクリル酸ブチル-ジビニルベンゼン共重合体 100部  
(THF不溶分5%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、低分子量側ピーク約72000、分子量5万未満の成分の比率28%、分子量5万~50万の成分の比率22%、分子量50万を超える成分の比率50%)

- ・磁性体(形状:球形,平均粒径:0.24 $\mu$ m) 100部
- ・モノアゾ染料の鉄錯体(平均粒径:2.0 $\mu$ m) 2部
- ・低分子量ポリプロピレン 4部

(DSC吸熱ピーク145℃、Mw/Mn=8.8)

【0187】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉砕し、次いで粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、トナー粒子を得た。

【0188】得られたトナー粒子100部に対し、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された乾式シリカ(一次平均粒径0.010 $\mu$ m)1.2部を添加し、混合機にて混合しトナー7を得た。得られ

※トナーの円形度分布において、平均円形度は0.80であり、円形度0.95未満の粒子を70.6%有し、モード円形度は0.82であった。得られたトナーの粒度分布において、円相当平均径が12 $\mu$ mであり、3.0より大きく10.0 $\mu$ m以下の領域に一つピークを有していたものの、0.6乃至3.0 $\mu$ mの領域にはピークは存在しなかった。さらに、同じく粒度分布において、円相当径が0.95乃至3.00 $\mu$ m未満の領域に

## 41

において個数頻度が1.5%存在していた。得られたトナーの物性を表5に示す。

【0189】トナーとしてトナー7を用いる以外は、実施例1と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は105で\*

(比較例2)

・スチレン-アクリル酸ブチル-ジビニルベンゼン共重合体 100部  
(THF不溶分10%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、低分子量側ピーク約68000、分子量5万未満の成分の比率30%、分子量5万~50万の成分の比率45%、分子量50万を超える成分の比率25%)

・磁性体(形状:球形、平均粒径:0.20 $\mu$ m) 100部  
・モノアゾ染料の鉄錯体(平均粒径:1.0 $\mu$ m) 2部  
・低分子量ポリエチレン 4部

(DSC吸熱ピーク106.7℃、Mw/Mn=1.08)

【0191】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎し、次いで粗粉碎物を比較例1よりも粉碎力をアップしてジェットミルで微粉碎し、トナー粒子を得た。

【0192】得られたトナー粒子100部に対し、シリコーンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された乾式シリカ(一次平均粒径0.030 $\mu$ m)1.2部を添加し、混合機にて混合しトナー8を得た。得られたトナーの円形度分布において、平均円形度は0.85であり、円形度0.95未満の粒子を62.4%有し、モード円形度は0.84であった。得られたトナーの粒度分布において、円相当平均径が5.2 $\mu$ mであり、0.6乃至3.0 $\mu$ m、3.0より大きく10.0 $\mu$ m※

## 42

\*あり、尾引き抑制は非常に悪かった。高温高湿下に放置したトナーの保存性についても、ベタ黒画像濃度が1.10となり、非常に悪い結果となった。得られた結果を表6に示す。

【0190】

※以下の領域においてそれぞれ一つずつピークを有していた。さらに、同じく粒度分布において、円相当径が0.95乃至3.00 $\mu$ m未満の領域において個数頻度が5.3%存在していた。得られたトナー8の物性を表5に示す。

【0193】トナーとしてトナー8を用いる以外は、実施例1と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は86であり、尾引き抑制は非常に悪かった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.48となり、良好な結果が得られた。得られた結果を表6に示す。

【0194】

【表2】

トナー1の粒度頻度

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	累積%	頻度%
0.60以上0.67未満	0.19	0.19
0.67以上0.75未満	1.66	1.47
0.75以上0.84未満	4.43	2.78
0.84以上0.95未満	7.20	2.77
0.95以上1.06未満	8.08	1.88
1.06以上1.19未満	10.09	1.00
1.19以上1.34未満	10.66	0.57
1.34以上1.50未満	11.23	0.57
1.50以上1.69未満	11.90	0.67
1.69以上1.89未満	12.36	0.47
1.89以上2.12未満	13.18	0.82
2.12以上2.38未満	13.72	0.54
2.38以上2.67未満	14.30	0.58
2.67以上3.00未満	15.31	1.01
3.00以上3.37未満	16.16	0.85
3.37以上3.78未満	17.79	1.63
3.78以上4.24未満	20.67	2.88
4.24以上4.76未満	24.97	4.31
4.76以上5.34未満	31.97	6.99
5.34以上5.99未満	43.25	11.28
5.99以上6.72未満	55.80	12.55
6.72以上7.54未満	69.41	13.61
7.54以上8.46未満	82.10	12.69
8.46以上9.49未満	91.58	9.48
9.49以上10.65未満	97.46	5.87
10.65以上11.96未満	99.51	2.06
11.96以上13.41未満	99.79	0.28
13.41以上15.04未満	99.83	0.04
15.04以上16.88未満	99.88	0.05
16.88以上18.94未満	99.89	0.01
18.94以上21.26未満	99.91	0.02
21.26以上23.84未満	99.99	0.09
23.84以上26.75未満	100.00	0.01
26.75以上30.01未満	100.00	0.00
30.01以上	100.00	0.00

【0195】

\* \* 【表3】

トナー2の粒度頻度

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	累積%	頻度%
0.60以上0.67未満	1.88	1.88
0.67以上0.75未満	14.70	12.83
0.75以上0.84未満	28.57	13.86
0.84以上0.95未満	32.76	4.19
0.95以上1.06未満	36.26	3.50
1.06以上1.19未満	39.37	3.12
1.19以上1.34未満	41.15	1.77
1.34以上1.50未満	42.43	1.28
1.50以上1.69未満	43.35	0.92
1.69以上1.89未満	44.23	0.88
1.89以上2.12未満	45.18	0.95
2.12以上2.38未満	46.19	1.01
2.38以上2.67未満	47.24	1.05
2.67以上3.00未満	48.25	1.01
3.00以上3.37未満	49.39	1.14
3.37以上3.78未満	51.02	1.63
3.78以上4.24未満	52.97	1.95
4.24以上4.76未満	55.91	2.94
4.76以上5.34未満	59.85	3.95
5.34以上5.99未満	66.07	6.22
5.99以上6.72未満	73.20	7.13
6.72以上7.54未満	80.42	7.21
7.54以上8.46未満	88.71	8.29
8.46以上9.49未満	95.33	6.63
9.49以上10.65未満	98.33	2.99
10.65以上11.95未満	99.45	1.13
11.95以上13.41未満	99.84	0.38
13.41以上15.04未満	99.87	0.03
15.04以上16.88未満	99.87	0.00
16.88以上18.94未満	99.87	0.01
18.94以上21.25未満	99.92	0.05
21.25以上23.84未満	99.97	0.05
23.84以上26.75未満	100.00	0.03
26.75以上30.01未満	100.00	0.00
30.01以上	100.00	0.00

【0196】

\* \* 【表4】

トナー3の粒度頻度

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	累積%	頻度%
0.60以上0.67未満	1.01	1.01
0.67以上0.75未満	7.98	6.97
0.75以上0.84未満	16.00	8.02
0.84以上0.95未満	19.41	3.40
0.95以上1.06未満	22.34	2.94
1.06以上1.19未満	24.91	2.57
1.19以上1.34未満	26.67	1.66
1.34以上1.50未満	27.59	1.02
1.50以上1.69未満	28.18	0.59
1.69以上1.89未満	28.74	0.56
1.89以上2.12未満	29.49	0.75
2.12以上2.38未満	30.38	0.89
2.38以上2.67未満	31.28	0.88
2.67以上3.00未満	32.54	1.28
3.00以上3.37未満	34.92	2.39
3.37以上3.78未満	38.59	3.66
3.78以上4.24未満	44.26	5.67
4.24以上4.78未満	53.38	9.12
4.76以上5.34未満	63.68	10.30
5.34以上5.99未満	72.59	8.91
5.99以上6.72未満	81.17	8.58
6.72以上7.54未満	90.30	9.13
7.54以上8.46未満	95.45	5.15
8.46以上9.49未満	98.11	2.66
9.49以上10.85未満	99.24	1.13
10.85以上11.96未満	99.61	0.38
11.96以上13.41未満	99.79	0.17
13.41以上15.04未満	99.83	0.14
15.04以上16.88未満	99.97	0.05
16.88以上18.94未満	100.00	0.03
18.94以上21.26未満	100.00	0.00
21.26以上23.84未満	100.00	0.00
23.84以上26.75未満	100.00	0.00
26.75以上30.01未満	100.00	0.00
30.01以上	100.00	0.00

【0197】

\* \* 【表5】

49

50

	平均 円形度	円形度 0.05 未満の 個数割合 (%)	モード 円形度	円相当径 0.8~3.0 μ mでの個数 割合(%)の ピークの数	円相当径 3.0より大 きく10.0 μ m以下の個 数割合(%)の ピークの数	円相当 平均径 (μ m)	0.05乃至 3.00 μ m 未満の 領域での 個数割合 (%)	トナー粒子に用いる結着樹脂の物性				ワックス		トナー粒子を構成している結着樹脂の物性					
								THF可溶分の分子量分布		示差 熱分析 吸熱ピーク (°C)	GPCの η <sub>sp</sub> /C (ml/g)	THF 不溶分 (質量 %)	ピーク 分子重 Mp	5万未満 (%)	50万超 (%)	THF 不溶分 (質量 %)	ピーク 分子重 Mp	5万未満 (%)	50万超 (%)
								THF 不溶分 (質量 %)	ピーク 分子重 Mp										
実施例1	0.96	32.6	0.96	1	1	6.1	8.1	0.6	43000	50	42	8	106.7	1.08	0.5	38000	50.6	42.4	7
実施例2	0.96	28.7	0.98	1	1	4.0	15.5	1.5	41000	60	30	10	106.7	1.08	1.2	37000	80.9	30.8	8.5
実施例3	0.94	38.5	0.96	1	1	4.3	13.1	1.6	45000	55	35	10	106.7	1.08	1.2	40000	55.8	35.7	8.5
実施例4	0.82	44.6	0.93	1	1	8.7	8.4	4.5	52000	53	27	21	111.0	1.70	3.8	47000	53.5	27.5	20
実施例5	0.93	49.3	0.96	1	1	8.2	13.1	4.8	50000	56	28	23	111.0	1.70	3.9	45000	58.6	28.4	22
実施例6	0.91	56.1	0.92	1	1	8.9	8.8	5.0	54000	48	28	24	111.0	1.70	4.0	49000	48.7	28.3	23
実施例7	実施例1と同じ																		
比較例1	0.80	70.6	0.82	0	1	12.0	1.5	5.0	20000	62	16	32	145.0	8.80	4.0	18000	62.4	16.6	31
比較例2	0.85	62.4	0.84	1	1	5.2	6.3	10.0	68000	30	45	25	106.7	1.08	8.0	65000	30.8	45.2	24

51

52

	高温高湿下で 画出した ラインの尾引き数	高温高湿下に 放置したトナーでの 耐久後のベタ黒濃度
実施例1	0	1.50
実施例2	0	1.52
実施例3	0	1.51
実施例4	6	1.48
実施例5	3	1.49
実施例6	15	1.47
実施例7	0	1.48
比較例1	105	1.10
比較例2	86	1.48

【0199】

(実施例8)

・ スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸 100部

ブチルハーフエステル共重合体

(THF不溶分0.5%、THF可溶分のGPCによる分子量分布において、ピーク分子量約45000、分子量5万未満の成分の比率55%、分子量5万~50万の成分の比率35%、分子量50万を超える成分の比率10%)

・ 磁性体(形状:球形、平均粒径0.24 $\mu$ m、シリカ含有マグネタイト)

100部

・ モノアゾ染料の鉄錯体(負帯電性制御剤、平均粒径:1.5 $\mu$ m) 2部

・ 低分子量ポリエチレン

4部

(示差熱分析吸熱ピーク104℃, Mw/Mn:1.08)

【0200】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマミルで粗粉碎し、粗粉碎物を気流分級機と衝突式気流粉碎機を有する粉碎手段で雰囲気40℃下で微粉碎した。得られた微粉碎物を、粉体供給部に圧縮エアを用いた強制粉体分散装置を内蔵しているコアングダ効果を用いた多分割分級機にて、2.0kg/cm<sup>2</sup>の圧縮エアで強制的に分散させながら供給し、厳密に分級して円相当平均径6.2 $\mu$ m、円相当径0.60 $\mu$ m以上1.00 $\mu$ m未満の粒子の占める割合が個数基準で全体の3.7%の磁性トナー粒子を得た。

【0201】さらに該磁性トナー粒子を、ローターを回転して機械的衝撃力を与える方式の表面改質装置を用いて表面処理した。得られた磁性トナーの個数平均円相当径は6.4 $\mu$ m、円相当径0.60 $\mu$ m以上1.00 $\mu$ m未満の粒子の占める割合は個数基準で全体の0.7%、円形度aが0.90以上の粒子は個数基準で95.2%、円形度aが0.98以下の粒子は個数基準で24.0%であった。

【0202】得られた磁性トナー粒子に、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次平均粒径12nmの乾式シリカを、得られた磁性トナー\*50

\*粒子に対し1.2wt%添加し、混合機にて混合してトナー9を得た。得られたトナー9の物性を表7に示す。

【0203】トナーとしてトナー9を用いる以外は、実施例1と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は0であり、尾引き抑制が良好であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.51と良好な結果が得られた。得られた結果を表8に示す。

【0204】転写性の評価として、転写バイアスを10 $\mu$ Aに設定したヒューレット・パッカード社製のレーザービームプリンター5Siにトナー9を用いて、23℃、65%RH環境下で初期及び、1万枚耐久後の転写性変動を評価した。転写紙としては75g/m<sup>2</sup>の普通紙を使用した。この時の感光体から紙への転写効率、初期92.0%、1万枚耐久後91.7%とほとんど変動することなく高い転写効率を示し、画像濃度、カブリ等の画像品質は初期から1万枚耐久後まで良いレベルで安定していた。

【0205】転写性はベタ黒の感光体上の転写残トナー及び転写前トナーをマイラーテープにより、テーピングしてはき取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度から、テープのみを貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数

値から計算した値で評価した。

【0206】(実施例9)表面処理条件を高めたことを除いては、実施例8と同様にして表7に示すような物性を有するトナー10を得た。

【0207】トナーとしてトナー10を用いる以外は、実施例8と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は0であり、尾引き抑制が良好であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.52と良好な結果が得られた。得られた結果を表8に示す。

【0208】転写性についても実施例8と同様に評価を行った結果、この時の感光体から紙への転写効率は、初期92.2%、1万枚耐久後91.3%とほとんど変動することなく高い転写効率を示し、画像濃度、カブリの画像品質は初期から1万枚耐久まで良いレベルで安定していた。

【0209】(実施例10)実施例8の磁性体量を30部にし、分級工程を2度繰り返して行う以外は実施例8と同様にして表7に示すような物性を有するトナー11を得た。

【0210】トナーとしてトナー11を用いる以外は、実施例8と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は18であり、尾引き抑制がやや良好であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性については、ベタ黒画像濃度が1.47と良好な結果が得られた。得られた結果を表8に示す。

【0211】転写性についても実施例8と同様に評価を行った結果、この時の感光体から紙への転写効率は、初期91.0%、1万枚耐久後86.7%とやや変動はするが、高い転写効率を示し、画像濃度、カブリ等の画像品質は初期から1万枚耐久まで良いレベルで安定していた。

【0212】(比較例3)実施例8の磁性体量を50部にし、分級工程において、トナー供給時に圧縮エアで強制的な分散を行わず、温度をかけて粉碎を行わず、また、機械的衝撃力による表面処理も行わない以外は実施例8と同様にして表7に示すような物性を有するトナー12を得た。

【0213】トナーとしてトナー12を用いる以外は、実施例8と同様の条件で画出しを行った。その結果、ライン尾引きについては、ライン上で尾引いた数は46であり、尾引き抑制が劣悪であった。高温高湿下に放置したトナーの保存性には、ベタ黒画像濃度が1.24と悪い結果が得られた。得られた結果を表8に示す。

【0214】転写性についても実施例8と同様に評価を行った結果、この時の感光体から紙への転写効率は、初期90.0%、1万枚耐久後79.2%と大きく変動し、画像濃度も低下した。

【0215】

【表7】

トナー粒子を構成している結着樹脂の物性	THF不溶分の分子分布				GPCのMn/Mw	示差検出温度(°C)	THF不溶分の分子分布				GPCのMn/Mw	示差検出温度(°C)	THF不溶分の分子分布				GPCのMn/Mw	示差検出温度(°C)	THF不溶分の分子分布				GPCのMn/Mw	示差検出温度(°C)
	ピーク分子重	分子量	分布	(%)			ピーク分子重	分子量	分布	(%)			ピーク分子重	分子量	分布	(%)			ピーク分子重	分子量	分布	(%)		
THF不溶分(重量%)	41000	41000	41000	41000	0.4	104.0	45000	45000	45000	45000	0.5	104.0	45000	45000	45000	45000	0.5	104.0	45000	45000	45000	45000	0.5	104.0
円形度0.88以上の粒子数(%)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
円形度0.90以上の粒子数(%)	85.2	85.2	85.2	85.2	85.2	85.2	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8	86.8
円相対径0.8~1.0μm未満の粒子数(%)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
円相対径0.95~1.0μm未満の粒子数(%)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
円相対径0.95~1.0μm未満の粒子数(%)	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
円相対径0.95~1.0μm未満の粒子数(%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
円相対径0.95~1.0μm未満の粒子数(%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ドーナツ形状の粒子数(%)	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
円形度0.95未満の粒子数(%)	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	30.7	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6
平均円形度	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3

【0216】

【表8】

55

56

	高温高湿下で 画出した ラインの尾引き数	高温高湿下に 放置したトナーでの 耐久後のベタ濃度	初期 転写効率 (%)	1万枚耐久後 転写効率 (%)	転写効率 変動幅 (%)
実施例8	0	1.51	92.0	91.7	0.3
実施例9	0	1.52	92.2	91.3	0.9
実施例10	18	1.47	91.5	89.9	1.6
比較例3	46	1.24	90.0	79.2	10.8

【0217】(実施例11～13及び比較例4) 実施例8～10及び比較例3で用いたトナー9～12を用い、図14に示す画像形成装置としてLBP-930(キヤノン社製; A4横、24枚/分)を用いて未定着画像を形成し、図15に示す外部定着器を用いて未定着画像を定着し、実施例1と同様にしてラインの尾引きについて評価を行い、32.5℃、80%RH環境下で画出しを行った。記録紙としては65g/m<sup>2</sup>の紙を32.5℃、80%RH環境下に一日放置したものを用いた。

【0218】<外部定着器の構成>

定着フィルム: ポリイミドフィルムにフッ素樹脂コーティングをしたもの

定着スピード: 35.8mm/sec

定着温度: 180℃

定着圧力: 7.5kg重

【0219】評価結果を表9に示す。

【0220】(実施例14～16及び比較例5) 実施例11～13及び比較例4において、定着スピードを100mm/secに変更したことを除いては、実施例11～13及び比較例4と同様にして評価を行った。評価結果を表9に示す。

【0221】

【表9】

	定着スピード (mm/sec)	高温高湿下で 画出した ラインの尾引き後
実施例11	35.8	0
実施例12	35.8	0
実施例13	35.8	20
比較例4	35.8	50
実施例14	100	0
実施例15	100	0
実施例16	100	24
比較例5	100	62

【0222】(実施例17) 実施例1で用いたトナーを、図17に示す画像形成装置に用いて単色モードで画像形成を行った。

【0223】図17に示す画像形成装置においては、一\*50

\*次帯電ローラー202として、ナイロン樹脂で被覆された導電型カーボンを分散したゴムローラー(当接圧50g/cm)を使用し、静電潜像担持体としてOPC感光ドラム201を用い、レーザー露光(600dpi)により暗部電位V<sub>D</sub>を-500Vとし、明部電位V<sub>L</sub>を-160Vとしたデジタル潜像を形成した。黒色現像器204-4には図14で示す画像形成装置の現像装置151を装着した。

【0224】OPC感光ドラム201のデジタル潜像を現像器204-4の磁性トナーにより現像してトナー画像を形成し、OPC感光ドラム201からトナー画像をOPC感光ドラム201と圧接している中間転写体205に転写し、中間転写体205上のトナー画像を、転写電流として+6μAがドラムに流れるように転写ローラー207に電圧を印加して、転写材206を中間転写体205へ転写ローラー207により押圧しながら転写し、次いで転写材206上のトナー画像を加熱加圧定着装置211により熱定着を行なって画像形成を行なった。

【0225】加熱加圧定着装置としては、弾性層としてシリコンゴムを有し表層としてPFA(パーフロアルコシキエチレン)樹脂層を有する定着ローラー及び加圧ローラーを、ニップ9.5mm、総加圧力45kgfとなるように圧接させて、定着スピード117mm/secで定着を行なった。

【0226】画像形成は、32.5℃、80%RH環境下で行なった。記録紙としては、65g/m<sup>2</sup>の紙を32.5℃、80%RH環境下に一日放置したものを用いた。

【0227】その結果、ライン上で尾引いた数が0であり、尾引き抑制が非常に良好であった。さらに、このような、中間転写体を用いた転写を2回行う画像形成方法においても、カブリ抑制、濃度等の画像特性は良好であった。

【0228】

【発明の効果】本発明によれば、トナーが特定の円形度分布及び特定の粒度分布を有していることから、現像されたトナー粒子の密度が高く、尾引き現象を抑制することができる。

【0229】特にトナーが、特定の温度領域にDSCの

吸熱ピークを有し、かつ特定の分子量分布を有するワックスとGPCの分子量分布において特定の分子量分布を有する結着樹脂とを含有している場合には、加熱定着手段による定着時にトナーが瞬時に溶けるため、尾引き現象をさらに抑制することができると共にトナーの高温高湿下での保存性に優れている。

【図面の簡単な説明】

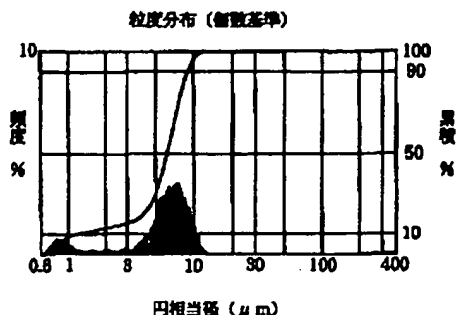
【図1】実施例1のトナーの粒度分布を示す図である。  
 【図2】実施例1のトナーの円形度分布を示す図である。  
 【図3】実施例1のトナーの粒度分布と円形度分布の関係を示す図である。  
 【図4】実施例2のトナーの粒度分布を示す図である。  
 【図5】実施例2のトナーの円形度分布を示す図である。  
 【図6】実施例2のトナーの粒度分布と円形度分布の関係を示す図である。  
 【図7】実施例3のトナーの粒度分布を示す図である。  
 【図8】実施例3のトナーの円形度分布を示す図である。  
 【図9】実施例3のトナーの粒度分布と円形度分布の関係を示す図である。  
 【図10】実施例1のトナーの結着樹脂のTHF可溶分のGPC測定による分子量分布を示すチャート図である。  
 【図11】処理装置システムの一例を示す図である。  
 【図12】図11における表面処理装置の概略断面図である。  
 【図13】機械式粉碎装置の一例を示す図である。  
 【図14】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の概略構成図を示す。  
 【図15】本発明の加熱転写方法を実施し得る加熱転写方法の概略構成図を示す。  
 【図16】本発明の画像形成方法をファクシミリ装置のプリンターに適用するためのブロック図である。

【図17】本発明の画像形成方法を実施し得る他の画像形成装置の概略構成図を示す。

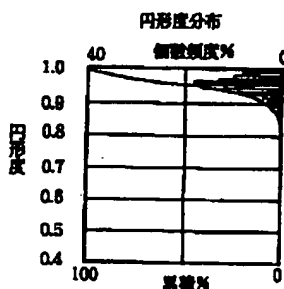
【符号の説明】

- 1 円筒形ケーシング
- 4 プーリー
- 10 排出口
- 15 振動フィーダー
- 19 バルブ
- 20 サイクロン
- 21, 23, 26 バルブ
- 22 バグフィルター
- 24 プロアー
- 28 排出弁制御装置
- 40 定量供給機
- 59 排出用開閉弁
- 60 排出口
- 62 回転盤
- 63 循環回路
- 64 原料ホッパー
- 68 衝撃室
- 77 ジャケット
- 110 ライナー
- 111 投入口
- 113 処理領域
- 114 ローター
- 115 ローター軸
- 121 ブレード
- 151 現像装置
- 153 感光体ドラム
- 156 現像スリーブ
- 158 弾性ブレード
- 163 磁性トナー
- 171 定着ローラー
- 172 加圧ローラー

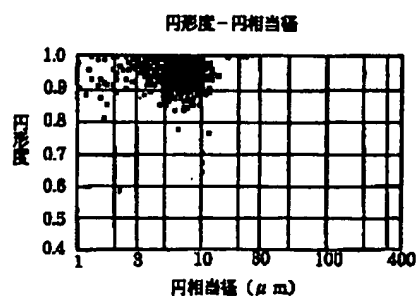
【図1】



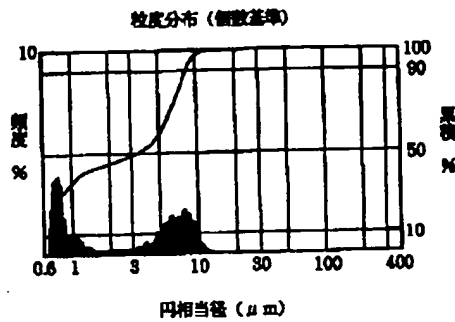
【図2】



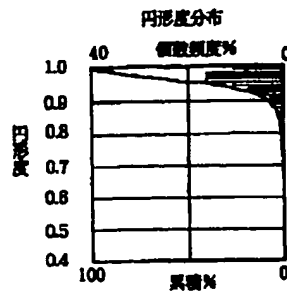
【図3】



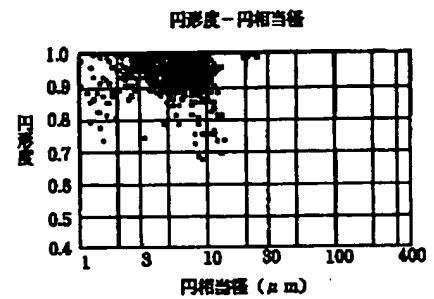
【図4】



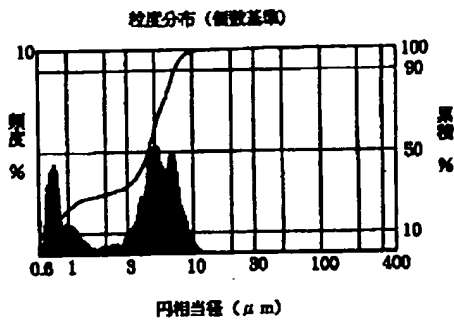
【図5】



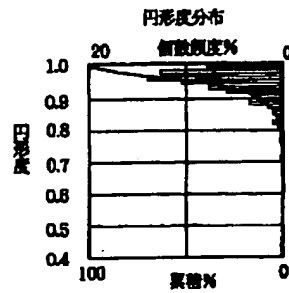
【図6】



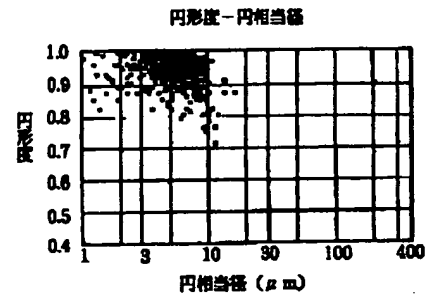
【図7】



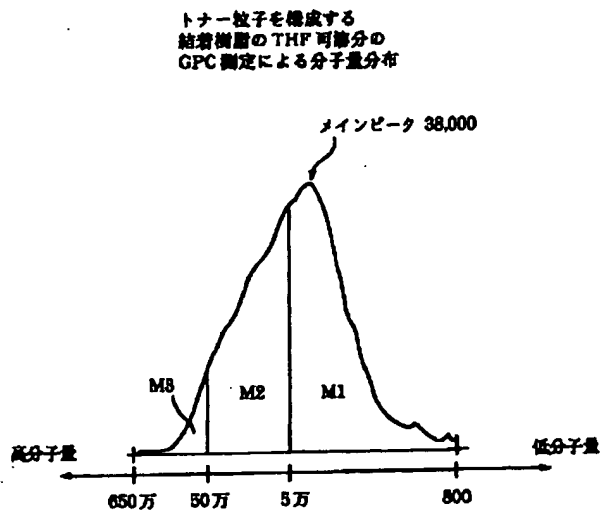
【図8】



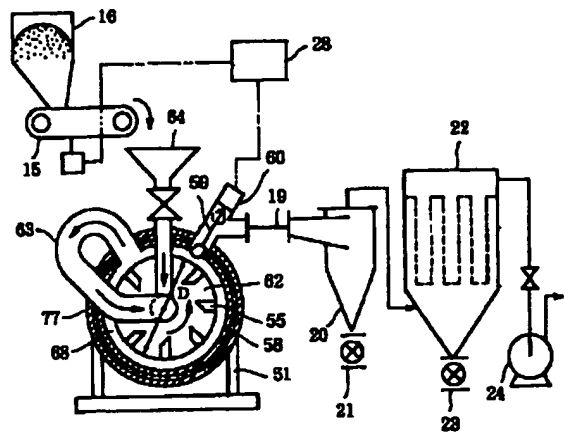
【図9】



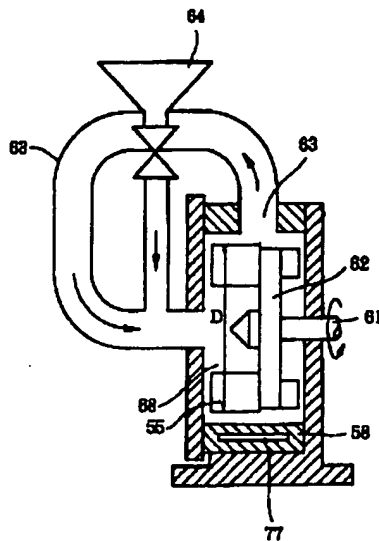
【図10】



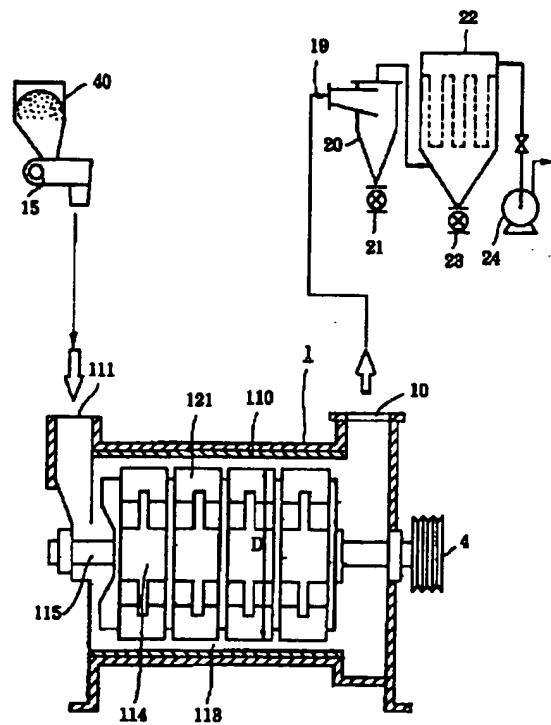
【図11】



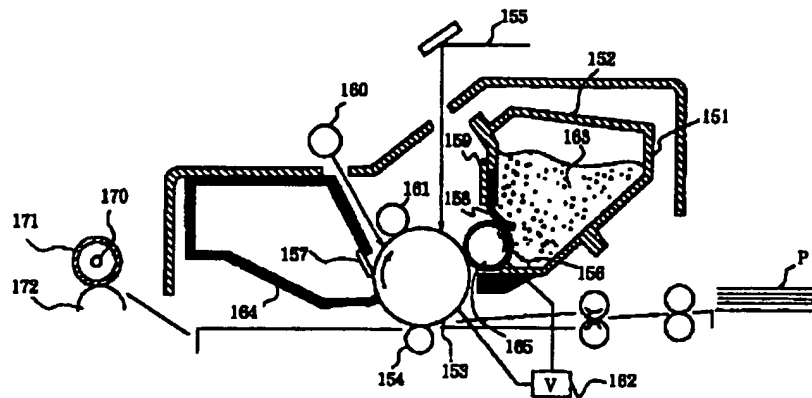
【図12】



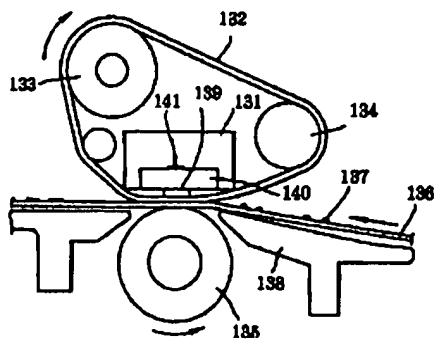
【図13】



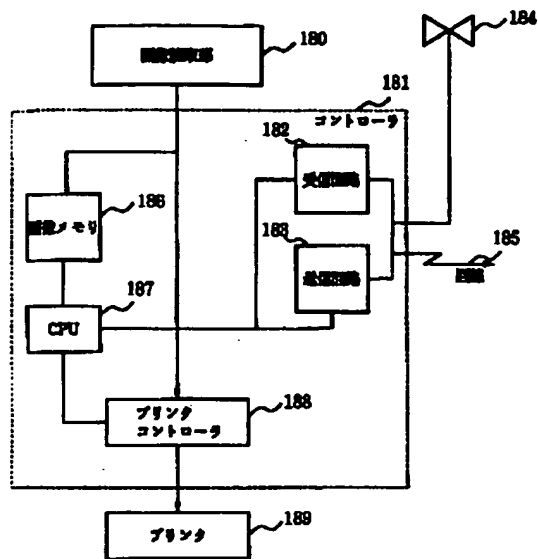
【図14】



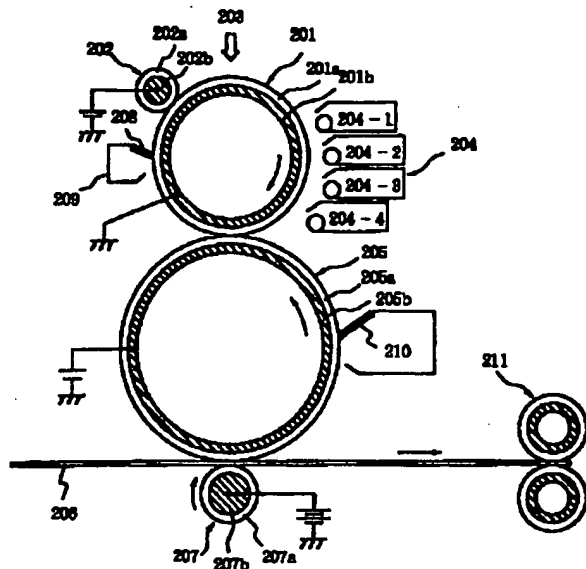
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G03G 15/08  
15/20

識別記号

507  
101  
102

F I

G03G 9/08

301  
321  
365  
374  
381

(72)発明者 高野 雅雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 丸山 一夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内